

**UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA**



**AVALIAÇÃO E OPTIMIZAÇÃO DA INCERTEZA
ASSOCIADA AO CÁLCULO DA EFICIÊNCIA DE
REMOÇÃO DA CARÊNCIA QUÍMICA DE OXIGÉNIO
NUMA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUAS
RESIDUAIS**

Alexandra Maria Emídio Viana da Silva

**MESTRADO EM QUÍMICA
QUÍMICA ANALÍTICA**

2010

**UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA**



**AVALIAÇÃO E OPTIMIZAÇÃO DA INCERTEZA
ASSOCIADA AO CÁLCULO DA EFICIÊNCIA DE
REMOÇÃO DA CARÊNCIA QUÍMICA DE OXIGÉNIO
NUMA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUAS
RESIDUAIS**

Alexandra Maria Emídio Viana da Silva

**MESTRADO EM QUÍMICA
QUÍMICA ANALÍTICA**

Dissertação orientada por:

Professora Orientadora: Doutora Maria Filomena Camões

Co-Orientador: Doutor Ricardo Bettencourt Silva

2010

AGRADECIMENTOS

O trabalho desenvolvido só foi possível com a contribuição dos diferentes intervenientes, nomeadamente, das Águas do Sado, empresa na qual sou colaboradora, e das diferentes pessoas, as quais foram cruciais para a realização e finalização deste trabalho. Assim, não quero deixar de agradecer:

- A Águas do Sado pela oportunidade facultada para a realização deste trabalho e disponibilização dos dados do Controlo Analítico da ETAR de Setúbal.
- À Professora Doutora Maria Filomena Camões pela sua orientação, simpatia, pelos vastos conhecimentos transmitidos, críticas e sugestões, que muito me instruíram.
- Ao Doutor Ricardo Bettencourt da Silva pela orientação e por todo o apoio incansável prestado, no que respeita à partilha dos conhecimentos técnicos, documentação, sugestões, pela constante disponibilidade, acompanhamento, simpatia com que sempre me recebeu e pela constante motivação.
- Aos colegas das Águas do Sado, em especial aos colegas do STE, em especial à Engenheira Isabel Faia, pela transmissão de conhecimentos ao nível do processo de tratamento das águas residuais, sugestões, apoio com documentação e constante motivação, ao Engenheiro João Silveira por todo o apoio demonstrado e à equipa do Laboratório, nomeadamente Fátima Mendes e Florbela Gordo que realizaram praticamente todas as análises apresentadas neste trabalho. Também quero agradecer às colegas Engenheira Catarina Sousa e Engenheira Ana Marques pela documentação facultada.
- A todas as pessoas amigas e ex-colegas que me deram o voto de confiança, pela motivação constante, induzindo à concretização deste trabalho, em especial à Doutora Susana Alves, Engenheira Joaquina Cruz, Doutora Marta Almeida e Mestre Rita Sousa.
- Aos meus amigos que partilharam de perto todas as etapas deste trabalho, em especial aos meus amigos vizinhos Sónia, Pedro e Catarina.
- Aos familiares, em especial à minha mãe e irmã, aos meus sogros, cunhados e sobrinhos pelo apoio familiar constante.
- Ao meu marido pelo constante incentivo, compreensão, pelas privações impostas para o cumprimento deste trabalho e por todo o apoio incessante demonstrado.
- Ao meu filho Afonso, que embora de tenra idade, a sua compreensão permitiu-me a cedência de algumas horas permitindo assim a concretização deste trabalho.
- A todos os que de alguma forma contribuíram para a concretização deste trabalho, o meu muito obrigado.

Dedico assim todo o meu esforço ao meu marido e filho que sem o carinho e apoio incondicional deles não seria possível a concretização deste trabalho.

24 de Março de 2010

Alexandra Viana da Silva

RESUMO

A Carência Química de Oxigénio (inglês: “Chemical Oxygen Demand”) – COD, é um dos parâmetros analíticos que caracteriza os afluentes que chegam à Estação de Tratamento de Águas Residuais (ETAR), na medida em que mede o nível de matéria orgânica contida nas águas residuais. Este parâmetro também é medido no efluente das ETAR com vista a monitorizar a sua qualidade/ e conformidade com a legislação.

Este trabalho teve como objectivo inicial a avaliação e optimização da incerteza associada ao cálculo da eficiência de remoção de COD na ETAR de Setúbal com vista a permitir a obtenção de estimativas menos incertezas do rendimento do tratamento.

Este estudo iniciou-se pelo desenvolvimento de modelos metrológicos do desempenho da determinação de COD em águas residuais com vista à produção de estimativas detalhadas da incerteza associada a estas determinações, referentes ao período de 2006 a 2009.

Este trabalho envolveu a validação do método do dicromato de potássio por refluxo aberto através do estudo dos parâmetros do seu desempenho quantitativo.

No que respeita à avaliação da incerteza associada aos seus resultados, recorrendo a uma abordagem passo a passo, foi possível identificar quais as fontes de incerteza, quantificá-las e ponderá-las relativamente à sua percentagem contributiva, permitindo assim efectuar acções correctivas no sentido de diminuir essa percentagem.

Verificou-se da análise dos resultados obtidos nos pesos relativos das diferentes fontes de incerteza, que consoante a concentração do item analisado (i.e. amostra ou padrão), a componente maioritária de incerteza varia. Ou seja, para o Padrão de Controlo (P.C.) de 500 mg O₂.L⁻¹ tem-se como componente maioritária a incerteza da veracidade, $u_{\text{veracidade}}$, ($\geq 50\%$) e relativamente às amostras a % de peso é maior para a incerteza da concentração desconhecida corrigida incompleta da amostra com uma ponderação de $> 48\%$ e que dessa percentagem as maiores fontes contributivas são do volume de sulfato de ferro (II) e amónio hexahidratado gasto na titulação do branco com % maioritária de $\pm 60\%$ e dos volumes de dicromato de potássio 0,04 M adicionado tanto para a amostra como para o branco com $\pm 17\%$.

Como acções correctivas provenientes dos resultados, recomenda-se que a massa para a preparação do P.C. de 500 mg O₂.L⁻¹ seja aumentada, efectuando-se uma solução de maior volume, assim como para as amostras se recomenda especial atenção ao rigor com que se mede o volume $V_{3(\text{Br})}$ durante a titulação do branco.

O cálculo da eficiência de remoção de COD na ETAR de Setúbal, inicialmente estabelecido como o objectivo último deste trabalho, encontra-se em curso, constituindo trabalho futuro, já que carece do desenvolvimento de algoritmos de cálculo da incerteza associada à razão (R) de valores de determinações de COD, em afluentes e em efluentes da ETAR, com vista à optimização da qualidade desta determinação.

ABSTRACT

The Chemical Oxygen Demand - COD is one of the analytical parameters that characterizes the arriving affluent at the Wastewater Treatment Plant (WWTP), as it measures the level of organic matter contained in wastewater. This parameter is also measured in the effluent in order to monitor its quality and compliance with the law.

This study initially aimed to the evaluation and optimisation of the uncertainty associated with calculating the COD's removal's efficiency in WWTP of Setúbal allowing us to obtain estimates minus the uncertainty of the treatment's efficiency.

This study started by developing models for the metrological performance of the determination of COD in wastewater to produce detailed estimates of the uncertainty associated, for the period from 2006 to 2009.

This paper involved the validation of the method of potassium dichromate reflux open by studying the parameters of their quantitative performance.

Regarding the assessment of uncertainty associated with its results, using a bottom-up approach, it was possible to identify the sources of uncertainty, quantify them and consider them on their share, thus perform corrective actions to reduce them..

Analysing the results of the relative weight of different sources of uncertainty we realized that depending on the concentration of the item (e.g. sample or standard), the major component of uncertainty changed. e.g., for the Standard Control (P.C.) from 500 mg O₂.L⁻¹ has its major uncertainty of truth, $u'_{\text{trueness}} (\geq 50\%)$ and for those samples the % weight is greater for the uncertainty of the unknown concentration corrected incomplete sample, with a weight of > 48% and the percentage of the major sources are, the volume of ammonium iron (II) sulphate 6-hydrate spent in titration of the majority of % $\pm 60\%$ and the volume of potassium dichromate added 0,04 M for both the sample and the blank with $\pm 17\%$.

The corrective actions from the final results are, to increase the mass for the preparation of P.C. 500 mg O₂.L⁻¹, making a solution with more volume, and for samples it's recommended a special attention to the accuracy measuring volume $V_{3 \text{ (Br)}}$ during the titration of the blank.

The calculation of the COD's removal efficiency in Setúbal's WWTP, originally established as the ultimate goal is work in process, being future work, since it requires the development of algorithms for calculating the uncertainty in the ratio (R) values of determinations of COD in affluent and in effluent treatment plant, regarding the efficiency of this determination..

PALAVRAS CHAVE

Palavras-chave: ETAR, CQO/COD, Validação, Incerteza de Medição, Metrologia Química

Key Words: Wastewater Treatment Plant, COD, Validation, Uncertainty of Measurement, Chemical Metrology

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Fases de tratamento da ETAR de Setúbal e principais operações dos tratamentos	9
Tabela 2.2 – Condições de descarga do efluente tratado da ETAR de Setúbal	14
Tabela 2.3 – Caracterização quantitativa do afluente e efluente tratado de 2009 (média anual)	15
Tabela 2.4 – Composição da água residual dos afluentes de origem industrial (média anual 2008)	16
Tabela 2.5 – Comparação da relação COD:BOD desde 2006 a 2009	18
Tabela 3.1 – Tipos de distribuição e sua aplicação relativamente à avaliação da incerteza do tipo B (EURACHEM/CITAC, 2000)	39
Tabela 3.2 – Pesos atômicos dos elementos que constituem o dicromato de potássio	44
Tabela 4.1 – Controlo de Qualidade efectuado diariamente na determinação de COD no Laboratório STE das Águas do Sado	64
Tabela 5.1 – Resultados da análise de um padrão de 30 mg O ₂ .L ⁻¹ em condições de precisão intermédia e cálculo do L.D. e L.Q.	67
Tabela 5.2 – Factores para Cartas de Controlo, segundo ISO 8258:1991	70
Tabela 5.3 – Repetibilidade, estimada através da análise de duplicados	71
Tabela 5.4 – Precisão Intermédia, estimada através da análise dos respectivos Padrões de Controlo em diferentes dias	71
Tabela 5.5 – Avaliação dos Intervalos de Confiança para cada Padrão de Controlo	72
Tabela 5.6 – Valores de Tolerância e Precisão Intermédia para cálculo da incerteza padrão associada às medições de volume	75
Tabela 5.7 – Descrição das variáveis com identificação do seu valor e cálculo da incerteza padrão u(x)	77
Tabela 5.8 – Cálculo da Incerteza Expandida para as diferentes amostras e expressão do resultado final do COD	86
Tabela 5.9 – Valores determinados para as diferentes fontes de incertezas e cálculo da incerteza combinada u'C0Corrigido para as diferentes amostras em estudo	86
Tabela 5.10 – Avaliação dos pesos relativos relativamente à variável C0' CorrigidoInc.....	87
Tabela 5.11 – Determinação da % Erro relativo, Z-score, En para as diferentes participações em Ensaios Interlaboriais	88

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Sistema de Saneamento de Setúbal - Bacias de Drenagem e localização da ETAR de Setúbal	7
Figura 2.2 – Diagrama esquemático do Processo da ETAR de Setúbal, com identificação dos principais pontos de recolha da Linha Líquida.....	8
Figura 2.3 – Fotografias da ETAR de Setúbal (da esquerda para a direita temos: decantador secundário, decantador primário e reaktor biológico)	9
Figura 2.4 – Diagrama da configuração do tratamento de lamas activadas do tipo da ETAR de Setúbal.....	10
Figura 2.5 – Fotografias da ETAR de Setúbal (da esquerda para a direita temos: Flotador, Digestores primários, Centrífugas (desidratação de lamas).	11
Figura 3.1 – Pirâmide – Hierarquização de métodos e referências de materiais em medições químicas	24
Figura 3.2 – Distinção entre Precisão e Exactidão (Guia Relacre 3, 1996).....	34
Figura 3.3 – Etapas para a quantificação de incertezas, de acordo com o guia da EURACHEM/CITAC	35
Figura 3.4 – Incerteza e Limites de Controlo.	42
Figura 4.1 – Bloco de digestão de 12 amostras – DQO 12, marca J.P. Selecta.....	57
Figura 4.2 – Visualização das diferentes cores decorrentes do ponto de viragem da titulação do excesso de dicromato com FAS.	59
Figura 4.3 – Fluxograma da metodologia para a determinação do COD, pelo método de dicromato de potássio por refluxo aberto.....	60
Figura 5.1 – Carta de Controlo das Médias dos Brancos das análises de COD de 2006 a 2009	68
Figura 5.2 – Carta de Controlo das Médias do Padrão de Controlo de 500 mg O ₂ .L ⁻¹ das análises de COD de 2006 a 2009.....	69
Figura 5.3 – Carta de Controlo das Médias do P.C. de 30 mg O ₂ .L ⁻¹ das análises de COD de 2009	69
Figura 5.4 – Carta de Controlo das Amplitudes Móveis dos duplicados referentes à amostra afluente - Ponto 1. 70	
Figura 5.5 – Carta de Controlo das Amplitudes Móveis dos duplicados referentes à amostra efluente de saída- Ponto 9.....	70
Figura 5.6 – Carta de Controlo das Amplitudes Móveis dos duplicados referentes ao P.C. de COD de 500 mg.O ₂ .L ⁻¹	71
Figura 5.7 – Diagrama Causa-Efeito para a Determinação de Chemical Oxygen Demand – COD	73
Figura 5.8 – Avaliação dos EIL através do factor de Desempenho (Z-score).....	88

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	iii
ABSTRACT	v
PALAVRAS CHAVE	vii
ÍNDICE DE TABELAS	ix
ÍNDICE DE FIGURAS	xi
ÍNDICE	xiii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Enquadramento	1
1.2. Chemical Oxygen Demand – COD	2
1.3. Objectivo e Estrutura da Dissertação	3
2. CARACTERIZAÇÃO DA ETAR DE SETÚBAL	5
2.1. Sistemas de Tratamento de Águas Residuais	5
2.2. Caracterização da ETAR de Setúbal	6
2.2.1. Localização da ETAR de Setúbal	6
2.2.2. Processo de tratamento da ETAR de Setúbal	7
2.2.3. Exigências de Qualidade para o meio receptor	13
2.2.4. Caracterização Quantitativa e Qualitativa do afluente e efluente	14
2.3. Laboratório de Controlo de Processo	16
2.3.1. Análise da matéria orgânica	17
3. QUALIDADE DO CONTROLO ANALÍTICO DA ETAR	19
3.1. Introdução	19
3.2. Avaliação e Reconhecimento formal do Sistema de Gestão da Qualidade - Certificação Vs Acreditação	21
3.2.1. Certificação	21
3.2.2. Acreditação	21
3.3. Rastreabilidade das Medições	23
3.4. Validação de métodos	25
3.4.1. Gama de Trabalho/Linearidade	25
3.4.2. Limiares Analíticos (Limite de Detecção/ Limite de Quantificação)	26
3.4.3. Selectividade	27
3.4.4. Precisão (repetibilidade, precisão intermédia e reprodutibilidade)	28
3.4.5. Exactidão e Veracidade	31
3.5. Incerteza de Medição	33
3.5.1. Introdução	33
3.5.2. Procedimentos da Avaliação da Incerteza	35
3.5.3. Quantificação da incerteza associada a etapas unitárias	43
4. METODOLOGIA DE ENSAIO DO MÉTODO ANALÍTICO COD	47
4.1. Introdução	47
4.2. Princípios teóricos do método de COD e sua evolução histórica	47
4.2.1. Princípios teóricos do método	47
4.2.2. Evolução histórica do método	48
4.3. Selecção do Método e Resumo do Método	48
4.4. Objectivo e campo de aplicação	49
4.5. Vantagens e Desvantagens	49
4.6. Interferências e Limitações	49
4.7. Preocupação Ambiental com os resíduos resultantes	51

4.8.	Alternativas ao método	51
4.9.	Amostragem, Armazenamento e Conservação das Amostras	54
4.10.	Reagentes	55
4.10.1.	Ácido Sulfúrico, H ₂ SO ₄ , 95-97% (v/v), p.a. $\rho=1,84 \text{ g.mL}^{-1}$, $M=98,09 \text{ g.mol}^{-1}$, Riedel-de Haën	55
4.10.2.	Dicromato de Potássio, K ₂ Cr ₂ O ₇ , 99,5% (m/m), p.a., $M=294,19 \text{ g.mol}^{-1}$, Panreac	55
4.10.3.	Sulfato de Prata, Ag ₂ SO ₄ , 99,5% (m/m), p.a., $M=311,8 \text{ g.mol}^{-1}$, Riedel-de Haën	55
4.10.4.	Sulfato de Mercúrio, HgSO ₄ , 99,0% (m/m), p.a., $M=296,65 \text{ g.mol}^{-1}$ Riedel-de Haën	55
4.10.5.	Sulfato de Ferro (II) e Amónio Hexahidratado, (NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂ .6 H ₂ O, 99,0% -101%(m/m), p.a. $M=392,14 \text{ g.mol}^{-1}$, Panreac	55
4.10.6.	Hidrogenoftalato de Potássio, KC ₈ H ₅ O ₄ , 99,95% -100,05% (m/m), p.a. $M=204,23 \text{ g.mol}^{-1}$, Panreac	55
4.11.	Soluções	55
4.11.1.	Solução de Ácido Sulfúrico, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4 \text{ mol.L}^{-1}$	55
4.11.2.	Solução Ácido Sulfúrico - Sulfato de Prata	55
4.11.3.	Solução Padrão de Referência de Dicromato de Potássio, $c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ (0,25 N), (C1) contendo um sal de mercúrio(II)	55
4.11.4.	Solução de Sulfato de Ferro (II) e Amónio (FAS), $c((\text{NH}_4)_2 \text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \approx 0,12 \text{ mol.L}^{-1}$ (C2)	56
4.11.5.	Solução Padrão de Hidrogenoftalato de Potássio	56
4.11.6.	Solução Indicadora de Ferroína	56
4.12.	Material e Equipamento	56
4.12.1.	Material	56
4.12.2.	Equipamento	57
4.13.	Procedimento Analítico	57
4.13.1.	Padronização da $c(\text{FAS}) \approx 0,12 \text{ mol.L}^{-1}$ (C2)	57
4.13.2.	Análise de COD	57
4.14.	Expressão dos Resultados	61
4.14.1.	Cálculos	61
4.15.	Controlo de Qualidade (CQ ou QC (termo em inglês))	62
4.15.1.	Controlo de Qualidade Externo (CQE)	62
4.15.2.	Controlo de Qualidade Interno (CQI)	63
4.16.	Avaliação da interferência de Cloretos do método em estudo	65
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
5.1.	Considerações Gerais	67
5.2.	Validação do Método	67
5.2.1.	Determinação do Limite de Detecção (L.D.) e Limite de Quantificação (L.Q.)	67
5.2.2.	Avaliação do método por meio de Cartas de Controlo	68
5.2.3.	Estudo da Precisão do Método	71
5.2.4.	Estudo da Exactidão e Veracidade do método	72
5.3.	Abordagem passo a passo para a avaliação da incerteza associada aos resultados da determinação de COD	72
5.3.1.	Especificação da Mensuranda	72
5.3.2.	Identificação das componentes de Incerteza	72
5.3.3.	Quantificação das componentes de Incertezas	74
5.3.4.	Cálculo da Incerteza combinada	84
5.3.5.	Cálculo da Incerteza Expandida	85
5.3.6.	Cálculo do peso relativo das fontes de incerteza	86
5.4.	Estudo da Exactidão do método em Ensaios Interlaboratoriais	87

6.	CONCLUSÕES	89
7.	SUGESTÕES DE TRABALHO FUTURO	91
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Abreviaturas

AdS	Águas do Sado, SA
APHA	American Public Health Association
ARH	Administrações das Regiões Hidrográficas
AWWA	American Water Works Association
BIPM	Bureau International des Poids et Measures
BOD/ CBO	Biochemical Oxygen Demand / Carência Bioquímica de Oxigénio
CC	Cartas de Controlo
CITAC	Co-Operation on International Traceability in Analytical Chemistry
COD/CQO	Chemical Oxygen Demand / Carência Química de Oxigénio
CQE	Controlo de Qualidade Externo
CQI	Controlo de Qualidade Interno
CRM/ MRC	Material de Referência Certificado
D.L.	Decreto - Lei
EA	European Co-Operation for Accreditation
EEAR	Estações Elevatórias de Águas Residuais
EIL	Ensaios Interlaboratoriais
EMA	Erro Máximo Admissível
EN	European Standard
EPA	Environmental Protection Agency
ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuais
FAS	Sulfato de Ferro e Amónio
FIA	Flow Injection Analysis
GUM	Guide to the expression of uncertainty in measurements
Hab.eq.	Habitante equivalente
IAF	International Accreditation Forum
IEC	International Electrotechnical Commission
ILAC	International Laboratory Accreditations Cooperation
INAG	Instituto da Água, I. P.,
IPAC	Instituto Português de Acreditação
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
IPQ	Instituto Português da Qualidade
IRMM	Institute for Reference Materials and Measurements
ISO	International Organization for Standardization
JCGM	Joint Committee for Guides in Metrology
L.D.	Limite de Detecção

LER	Lista Europeia de Resíduos
LIA	Limite Inferior de Aviso
LIC	Limite Inferior de Controlo
L.Q.	Limite de Quantificação
LSA	Limite Superior de Aviso
LSC	Limite Superior de Controlo
NIST	National Institute for Standards and Technology
NP	Norma Portuguesa
OILM	International Organization of Legal Metrology
P.C.	Padrão de Controlo
QA	Quality Assurance, Garantia da Qualidade.
QC/CQ	Quality Control/ Controlo de Qualidade
RM/ MR	Reference Materials/ Material de Referência
RSD ou CV	Desvio padrão relativo
RELACRE	Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal
SGQ	Sistema de Gestão da Qualidade
SI	Sistema Internacional de Unidades
SMEWW	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater
SPQ	Sistema Português da Qualidade
STE	Serviço de Tratamento de Efluentes
TOC	Total Organic Carbon, Carbono Orgânico Total
TRH	Taxa de Recursos Hídricos
TSS/SST	Total Suspended Solids/ Sólidos Suspensos Totais
UFC	Unidades Formadoras de Colónias
U.V.	Ultravioleta
VIM	Vocabulário Internacional de Metrologia
VLE	Valor Limite de Emissão
WEF	Water Environment Federation

Símbolos

a	Limites fornecidos
α	Coefficiente de expansão térmico
ΔT	Variação da temperatura
Br	Branco
A(O)	Peso atómico de oxigénio
c_i ou $(\partial f / \partial x_i)$	Coefficiente de sensibilidade que corresponde à derivada parcial
C	Concentração do analito na amostra
C_1	Concentração da solução padrão de referência de dicromato de potássio $c(K_2Cr_2O_7)$ de 0,04 mol.L ⁻¹
C_2	Concentração de sulfato de ferro (II) e amónio (FAS) de 0,12 mol.L ⁻¹
C_0	Concentração em mol O ₂ .L ⁻¹
C_0'	Concentração em g O ₂ .L ⁻¹
\bar{C}	Concentração média do analito na amostra com adição
$C_{\text{adição}}$	Concentração adicionada
$C_0'_{\text{Corrigido}}$	Concentração Corrigida desconhecida da amostra
$C_0'_{\text{CorrigidoInc}}$	Concentração Corrigida Incompleta desconhecida da amostra
E1	Ensaio 1
E2	Ensaio 2
Er	Erro relativo
En	Erro normalizado
m	Massa de um item
M	Massa molecular
n	Número de resultados (amostras/ padrões)
K	Factor de expansão
F	Parâmetro de Snedocor/Fisher
F_v	Factor de diluição
f_{ver}	Factor multiplicativo da veracidade
f_{PI}	Factor multiplicativo da Precisão Intermédia
F_{cal}	Resultado do valor F calculado
F_{tab}	Valor tabelado de F
P_{ur}	Pureza dos Reagentes
PI	Precisão Intermédia do Ponto de Equivalência e da Digestão
r	Repetibilidade
R	Reprodutibilidade
$u_{\bar{X}} = s_{\bar{X}}$	Incerteza padrão da média ou Erro padrão da média
$u(x)$	Incerteza padrão associada à variável x
$uC_0'_{\text{Corrigido}}$	Incerteza combinada da concentração $C_0'_{\text{Corrigida}}$
$u_c(y)$	Incerteza padrão combinada de um valor de medição y

x_i	Grandezas de entrada
\overline{R} ou R_m	Amplitude média absoluta
\overline{R}'	Amplitude média relativa
s ou σ	Desvio padrão de uma amostra de valores
spl	Amostra
s_r	Desvio padrão da repetibilidade
s_R	Desvio padrão de reprodutibilidade
σ_0	Desvio padrão associado a X_0
$s_{precisão}$	Desvio padrão associado à amplitude média absoluta
$s'_{precisão}$	Desvio padrão associado à amplitude média relativa
$s_{precisãodamédia}$	Desvio padrão da média absoluta de n ensaios independentes
$s'_{precisãodamédia}$	Desvio padrão da média relativa de n ensaios independentes
$Tol_{Reagente}$	Tolerância do Reagente
$Tol_{Balão}$	Tolerância do Balão
$u'_{veracidade}$	Incerteza padrão relativa da veracidade
$u'_{C_0'Corrigido}$	Incerteza combinada relativa da concentração $C_0'Corrigida$
u'_{PI}	Incerteza padrão relativa da Precisão Intermédia
$u'_{C_0'CorrigidoInc}$	Incerteza padrão relativa da concentração $C_0'CorrigidaInc$
u_{Bal}^{Calib}	Incerteza padrão associada à calibração da Balança
u_{Bal}^{Rep}	Incerteza padrão associada à repetibilidade da Balança
u_m	Incerteza padrão associada a uma massa
$u_m^{Reag.}$	Incerteza associada à tolerância do reagente
u_v^{Calib}	Incerteza associada à calibração do material volumétrico
u_{dil}	Incerteza associada ao factor de diluição
$Tol_{Material}$	Tolerância do material volumétrico
u_v^{Rep}	Incerteza associada à repetibilidade da manipulação do material volumétrico
u_v^{Temp}	Incerteza associada ao efeito da temperatura
U	Incerteza expandida
U_{lab}	Incerteza expandida do laboratório
U_v	Incerteza expandida associada ao valor verdadeiro
V	Volume medido numa volumetria
V_i	Volume inicial
V_f	Volume final
V_X	Volume do balão diluição do dicromato de potássio 0,04 M
V_A	Volume de dicromato de potássio adicionado na Padronização de FAS
V_B	Volume de FAS gasto na sua padronização
$V_{l(Br)}$	Volume de toma do ensaio para o branco
$V_{2(Br)}$	Volume de dicromato de potássio 0,04 M adicionado para o Branco

$V_{3(\text{Br})}$	Volume de FAS gasto na titulação do branco
$V_{1(\text{spl})}$	Volume de toma do ensaio para a amostra
$V_{2(\text{spl})}$	Volume de dicromato de potássio 0,04 M adicionado na amostra
$V_{3(\text{spl})}$	Volume de FAS gasto na titulação da amostra
$V_3 \text{ (P.C.)}$	Volume de FAS gasto na titulação do Padrão de Controlo
Ver	Veracidade
X_0	Medida aritmética do teor medido de uma série de brancos
\bar{X}	Média aritmética
$X_{l_{ab}}$	Valor obtido experimentalmente (ou média de valores obtidos) no laboratório
X_v	Valor aceite como verdadeiro
y_k	Resultado individual obtido
\bar{y}	Média aritmética dos resultados individuais obtidos
Z-score (Z)	Factor que avalia o desempenho de um laboratório

*"O homem que faz coisas comete erros,
mas ele nunca comete o maior erro de todos - não fazer nada."*

Benjamin Franklin (1706 - 1790) - estadista e cientista - um dos fundadores dos EUA

1. INTRODUÇÃO

1.1. Enquadramento

Tradicionalmente, o meio ambiente sempre foi um receptor universal de qualquer tipo de descarga de resíduos. Por seu lado os agentes de monitorização e controlo da qualidade do ambiente, têm desenvolvido diversos métodos, nomeadamente os baseados em análises físico-químicas de forma a determinar a concentração dos compostos lançados nessas descargas para o meio ambiente, neste caso para os cursos de água.

A água é um recurso natural de grande valor económico, ambiental e social, indispensável à vida e ao desenvolvimento das actividades humanas.

A degradação da qualidade da água advém na maioria das situações, da falta de tratamento dos efluentes domésticos ou industriais.

Sendo a água um bem cada vez mais escasso, de forma a efectuar uma gestão integrada dos recursos hídricos, proteger a saúde pública e preservar o meio ambiente, é de particular importância a monitorização dos sistemas de descarga de águas residuais.

Existem assim, regulamentações legais que impõem normas, critérios e objectivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático.

O conceito de qualidade de água é, no entanto, relativo, pois depende do uso ao qual a água se destina. Exemplo dos diferentes usos que as águas podem ter, destaca-se a água para consumo humano, águas para suporte da vida aquícola, águas balneares, águas de rega, para descarga das águas residuais na água e no solo.

Segundo o *Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de Agosto* [6], define-se poluição como a introdução directa ou indirecta, por acção humana de substâncias ou de calor, na água e no solo, susceptíveis de prejudicar a saúde humana ou a qualidade do ambiente e de causar deterioração dos bens materiais.

As principais fontes de poluição são a indústria, comércio, agricultura e actividades domésticas, de onde resultam águas rejeitadas, designadas por águas residuais.

Garantir o bom funcionamento das Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR), com a preocupação de garantir a melhor eficiência das ETAR é primordial, de forma a que a descarga dos efluentes resultantes do seu tratamento não provoque alterações de qualidade do meio receptor, permitindo desta forma contribuir para a sustentabilidade dos recursos hídricos.

É um desafio permanente para as entidades gestoras dos sistemas a procura do melhor nível de funcionamento e de gestão das infra-estruturas, de forma a irem ao encontro das exigências ambientais, sociais e legais.

A monitorização tem por objectivo evidenciar o cumprimento ou a sobreposição das normas de qualidade sugeridas ou impostas pelas autoridades ambientais.

Desta forma, é essencial garantir que os resultados obtidos nas medições de controlo de processo, são realizadas com o maior rigor. Torna-se assim importante, não só obter resultados correctos, mas também evidenciar a sua qualidade.

O controlo da qualidade das medições analíticas, é um requisito fundamental para assegurar a fiabilidade dos resultados analíticos. Este controlo de qualidade pode ser efectuado a partir da validação de métodos, através de uso de padrões de controlo de qualidade bem definidos, da análise dos duplicados, da participação em ensaios Interlaboratoriais, da acreditação baseada na ISO 17025:2005 [35], através do estabelecimento da rastreabilidade dos resultados das medições e pela avaliação da incerteza de medição.

Verifica-se uma pressão crescente na análise química para a demonstração da qualidade dos resultados, dando uma medida da confiança destes. Uma medida útil desta qualidade é a incerteza da medição.

A avaliação da incerteza requer a realização de um estudo cuidadoso sobre todas as fontes possíveis de incerteza. Ou seja, à priori efectuar uma identificação rápida das fontes mais significativas de incerteza sendo que o valor obtido para a incerteza total é praticamente controlado pelas contribuições maioritárias. Concentrando os esforços nas contribuições mais elevadas pode-se alcançar uma boa estimativa da incerteza. (Eurachem/CITAC, 2000) [31].

Sendo a Carência Química de Oxigénio (inglês: “Chemical Oxygen Demand”) – COD, um dos parâmetros mais importantes para determinar a poluição de uma água residual, conhecer os seus valores no afluente e no efluente torna possível determinar a eficiência de uma ETAR relativamente ao carbono orgânico total. Neste sentido, apresenta-se o trabalho exposto que se baseia no estudo da “Avaliação e optimização da incerteza associada à metodologia de COD de refluxo aberto. Tendo como perspectiva de trabalho de futuro efectuar a “ Avaliação e optimização da incerteza associada ao cálculo da eficiência de remoção de COD na ETAR de Setúbal”. ETAR que está concessionada à entidade gestora Águas do Sado.

1.2. Chemical Oxygen Demand – COD

A carência de oxigénio de uma água é o parâmetro que avalia o conteúdo dessa água em substâncias oxidáveis, orgânicas ou inorgânicas.

O método analítico de determinação de COD utilizado no Laboratório da ETAR de Setúbal é o de refluxo aberto com dicromato de potássio descrito na Norma Portuguesa NP 4329:1996 [22]. Este teste permite medir a quantidade de oxigénio necessária para oxidar, por via química, a matéria orgânica presente numa amostra. Para isso utiliza-se o oxidante dicromato de potássio, oxidante que consegue oxidar uma grande variedade de substâncias orgânicas e convertê-las por completo em CO_2 e H_2O , sendo por isso o oxidante mais utilizado.

Como todos os oxidantes, deve ser utilizado em excesso, sendo portanto necessário medir a quantidade excedentária após o final da reacção, o que permite calcular a quantidade gasta na oxidação da matéria orgânica. A oxidação deve ser feita em meio fortemente ácido e a quente. Como existem no meio substâncias voláteis e há outras que se formam durante a digestão, é necessário utilizar um condensador de refluxo para evitar perdas.

O Decreto-Lei n.º152/97, de 19 de Junho [5], relativo ao tratamento de águas residuais urbanas, estipula como método de determinação do parâmetro de COD o do dicromato de potássio, em que a amostra é homogeneizada e não filtrada (quadro 2.2 da referida legislação) e indica que o valor máximo admissível (VMA) é de 125 mg.L⁻¹, valor coincidente com a licença de descarga [4]. Relativamente à percentagem mínima de redução relativamente ao afluente, estipula para COD uma redução de 75%.

1.3. Objectivo e Estrutura da Dissertação

O principal objectivo do trabalho é efectuar a avaliação de desempenho da metodologia de COD de refluxo aberto, pelo controlo de qualidade das medições e por meio da estimativa da incerteza associada ao seu cálculo.

Este estudo assentou na avaliação dos resultados analíticos de controlo processual efectuados periodicamente na ETAR de Setúbal desde o ano de 2006 a 2009.

Para a concretização dos objectivos propostos, o trabalho de dissertação encontra-se dividido em 8 capítulos.

Nos capítulos:

- 1: Apresenta-se o enquadramento do trabalho e o objectivo a que se propõe.
- 2: Caracteriza-se a ETAR de Setúbal, abordando aspectos como a sua localização, a sua caracterização quantitativa e qualitativa, os objectivos de qualidade do efluente tratado e o diagrama esquemático do processo de tratamento.
- 3: São resumidos os conceitos utilizados na validação do método, descrição da rastreabilidade e avaliação da incerteza de medição.
- 4: Apresenta-se a descrição da metodologia de ensaio do método analítico de COD, onde se refere as características dos reagentes e soluções, material e equipamento usado, condições de amostragem, procedimento analítico, realçando as vantagens e desvantagens do método, sendo também enumerados novos métodos alternativos que se têm vindo a desenvolver. Finaliza-se este capítulo com o controlo de qualidade do método e avaliação qualitativa da interferência de cloretos.
- 5: São apresentados e avaliados todos os resultados obtidos.
- 6: São apresentadas as conclusões sobre a estimativa da incerteza calculada, através das análises de COD e são indicadas as principais limitações do estudo.
- 7: São indicadas sugestões de trabalho futuro a desenvolver, de forma a terminar o objectivo inicial do trabalho proposto.
- 8: São listadas as referências bibliográficas consultadas para a realização do trabalho.

2. CARACTERIZAÇÃO DA ETAR DE SETÚBAL

2.1. Sistemas de Tratamento de Águas Residuais

A contaminação das águas superficiais e subterrâneas por descargas de efluentes domésticos não é justificável, não só por questões de ética ambiental, mas também pela diversidade de tecnologias disponíveis hoje em dia para o tratamento destas águas.

O objectivo do tratamento dos efluentes líquidos consiste essencialmente em compatibilizar estes efluentes com os meios receptores, de forma a manter o equilíbrio ecológico e respeitar os critérios de qualidade fixados pela legislação.

A escolha de um sistema de tratamento é determinada por vários factores, como por exemplo, a localização do sistema, as características quantitativas e qualitativas das águas residuais, e os objectivos de qualidade que se pretendem.

O tratamento de águas residuais é na maioria dos casos efectuado em quatro fases: tratamento preliminar, primário, secundário e terciário, sendo este último, fundamental para situações, onde o meio receptor se considera sensível.

O tratamento secundário tem à sua disposição várias tecnologias que funcionam sobre os mesmos princípios, destacando-se os sistemas aeróbios intensivos, quer por biomassa (microrganismos) suspensa (lamas activadas), quer por biomassa fixa (leitos percoladores e biodiscos ou discos biológicos), e os sistemas aquáticos por biomassa suspensa – lagunagem.

O processo de tratamento por lamas activadas é talvez o mais usado para a redução da concentração de poluentes orgânicos nas águas residuais.

O processo de tratamento secundário por lamas activadas foi desenvolvido por Fowler *et al.*, por volta de 1913 em Manchester, Inglaterra. [20].

A partir de 1920, este processo tem vindo a ser largamente utilizado, quer sob a forma original, quer sob formas modificadas, em consequência da evolução do conhecimento dos princípios que estão na base do processo.

Este processo de tratamento secundário é um método aeróbio de tratamento biológico de biomassa em suspensão. Utiliza as reacções metabólicas dos microorganismos para produzir um efluente de alta qualidade, convertendo e removendo substâncias que têm uma carência de oxigénio.

Numa primeira fase, estes sistemas tinham por objectivo a remoção da matéria carbonácea, mas actualmente estes sistemas podem incorporar a remoção de azoto e fósforo por via biológica.

Descreve-se resumidamente os principais objectivos do tratamento biológico de águas residuais:

1. transformar (oxidar) e dissolver constituintes biodegradáveis em produtos finais aceitáveis;
2. capturar e incorporar sólidos coloidais suspensos e não sedimentáveis em flocos;
3. transformar ou remover nutrientes, tais como o azoto e o fósforo e, em certos casos, remover constituintes e compostos orgânicos;

4. nas águas residuais industriais, remover ou reduzir a concentração de compostos orgânicos e inorgânicos (Metcalf & Eddy, 2003) [14].
5. remover compostos tóxicos (ex.: metais)
6. efectuar a desinfecção;
7. outros fins, ex.: alteração da temperatura, pH e remoção da turvação, cor e odores.
8. reutilização da água.

2.2. Caracterização da ETAR de Setúbal

O município de Setúbal, com 170 km², é composto por oito freguesias com características urbano-rurais: N. Sr.^a da Anunciada, Pontes e Alto da Guerra, Sado, St.^a Maria Graça, São Julião, São Lourenço, S. Sebastião e São Simão. O concelho apresenta actualmente cerca de 122 380 habitantes [11].

Setúbal é um local onde a actividade industrial é significativa, concentrando-se sobretudo na Península da Mitrena, onde estão instaladas numerosas unidades, nos sectores dos adubos químicos, pesticidas, pasta de papel e papel, indústria metalomecânica, central hidroeléctrica, indústria naval de reparação e construção de navios e outras unidades ligadas ao tratamento de resíduos sólidos urbanos e produção de leveduras. Também existem pequenas unidades transformadoras ligadas às artes gráficas, alimentação, bebidas, tabaco e pequenas unidades industriais na zona ribeirinha da cidade de Setúbal ou dispersas no aglomerado urbano.

No concelho de Setúbal, o sistema de drenagem e tratamento de águas residuais é constituído por um conjunto de redes do tipo misto que se encontram organizadas em 25 subsistemas.

No global, o sistema de drenagem e tratamento de águas residuais domésticas é constituído por 404 km de colectores e condutas, 23 estações elevatórias (EEAR) e 8 estações de tratamento de água residual (ETAR), localizadas em: Setúbal (Praias do Sado), Faralhão, Pontes, Gâmbia, Mitrena, Aldeia Grande, Castanhos e Quinta da Liroa, assegurando uma taxa de cobertura de serviço na ordem dos 95%.

A ETAR de Setúbal tem uma capacidade de tratamento de 253 107 habitantes equivalentes (hab.eq.)^{2.1}. No que respeita ao ano de 2009 a ETAR tratou 112 337 hab.eq., o que corresponde a uma carga mássica média de 5414 kg O₂/dia. Em termos comparativos com a capacidade de ponta para a carga mássica, estimada para o ano de 2010, em 2009 estivemos a 39%.

Relativamente à componente industrial e porque apenas temos dados completos de 2008, em 2008, em termos de carga mássica, a componente industrial correspondeu a 41%.

2.2.1. Localização da ETAR de Setúbal

A ETAR de Setúbal encontra-se localizada na Quinta da Cachofarra, nas Praias do Sado.

^{2.1} Exprime a carga orgânica biodegradável com uma Biochemical Oxygen Demand ao fim de 5 dias (BOD) de 60 g O₂/dia. Esta medida permite fazer equivalências em termos de carga orgânica.

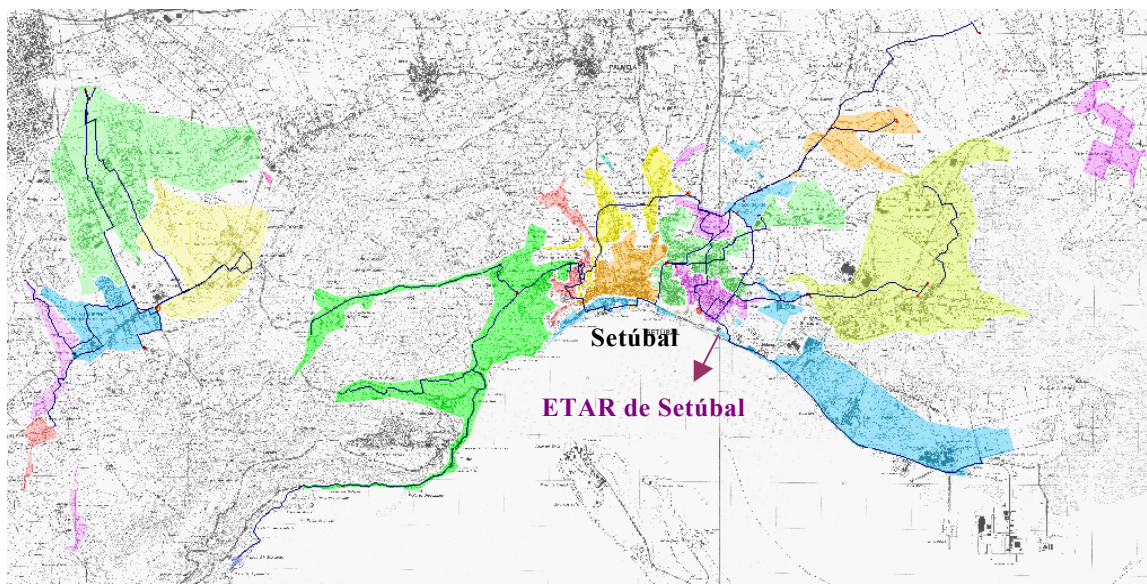


Figura 2.1 – Sistema de Saneamento de Setúbal- Bacias de Drenagem e localização da ETAR de Setúbal
Fonte: AdS, 2010.

2.2.2. Processo de tratamento da ETAR de Setúbal

A Águas do Sado – Concessionária dos Sistemas de Água e Saneamento de Setúbal, S.A., é a entidade responsável pela gestão e operação da Estação de Tratamento de Águas Residuais de Setúbal.

A ETAR foi construída numa única fase, com uma capacidade hidráulica e de tratamento apropriado para os caudais e cargas poluentes estimados para o ano horizonte 2010, estando prevista em projecto uma possível ampliação.

A implantação contempla, para esse efeito, áreas livres destinadas à construção de novos órgãos e à ampliação dos existentes, ao nível das diferentes etapas de tratamento, tendo em vista um aumento da capacidade de tratamento da ordem dos 30%.

A ETAR inclui um processo de tratamento por lamas activadas, na variante média carga, incluindo tratamento terciário com remoção de nutrientes e desinfecção por ultravioletas. A instalação dispõe de duas unidades de cogeração para reaproveitamento do biogás produzido a partir do processo de digestão anaeróbia das lamas.

Possui a capacidade de assegurar um caudal médio diário de 27922 m³ correspondente a uma carga diária de cerca de 14000 kg de BOD₅^{2.2}[15].

A ETAR de Setúbal encontra-se em funcionamento desde 2003 e o arranque do processo de tratamento secundário ocorreu em Março de 2004, com efluente urbano, tendo-se iniciado em Julho de 2005 a incorporação gradual do Efluente do Industrial I no processo de tratamento.

^{2.2} A BOD- Biochemical Oxygen Demand, em português é traduzido como a Carência Bioquímica de Oxigénio, é uma medida da matéria orgânica biodegradável presente, determinada através da quantidade de oxigénio consumido pelos microorganismos aeróbios existentes, pela oxidação da matéria orgânica durante o ensaio, usualmente de 5 dias (BOD₅).

Em termos processuais, a ETAR inclui três fases de tratamento: Linha líquida, Linha de Lamas e Linha de Biogás, conforme se pode visualizar na Figura 2.2 no diagrama esquemático do processo.

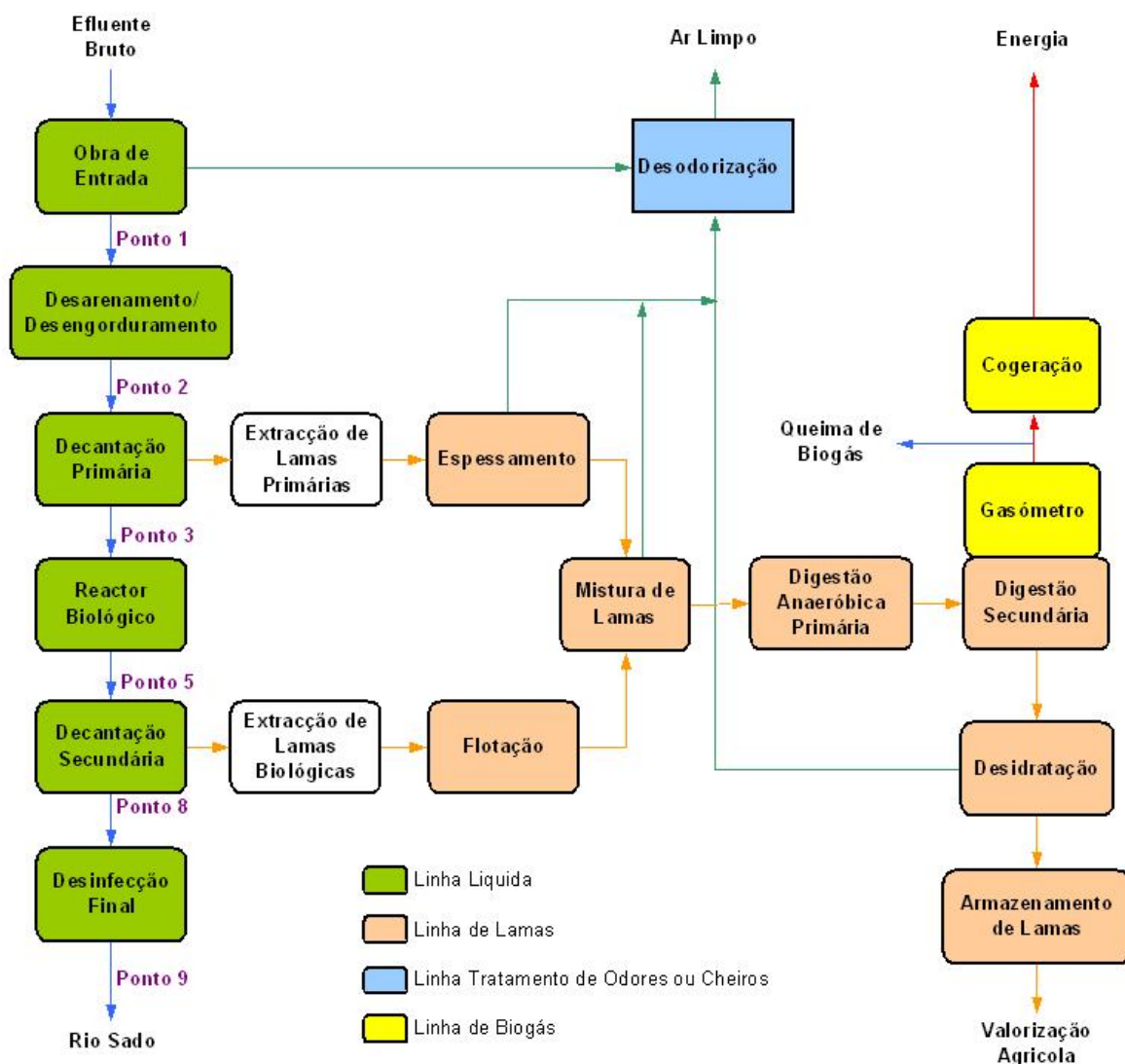


Figura 2.2 – Diagrama esquemático do Processo da ETAR de Setúbal, com identificação dos principais pontos de recolha da Linha Líquida.

Fonte: AdS, 2010.

Para cada fase de tratamento, resume-se na Tabela seguinte as principais operações e processos.

Tabela 2.1 – Fases de tratamento da ETAR de Setúbal e principais operações dos tratamentos.

Fases de tratamento	Principais operações e processos
Linha Líquida	Tratamento Preliminar <ul style="list-style-type: none"> - Gradagem Grossa manual - Gradagem fina por tamisadores - Pré-tratamento dos efluentes de fossas sépticas - Remoção de areias, óleos e gorduras
	Tratamento Primário <ul style="list-style-type: none"> - Decantação primária
	Tratamento Secundário <ul style="list-style-type: none"> - Reactor de lamas activadas, com três zonas distintas: anaeróbia, anóxica e aeróbia - Decantação secundária
	Tratamento Terciário <ul style="list-style-type: none"> - Radiação ultra-violeta
Linha de Lamas	<ul style="list-style-type: none"> - Espessamento e flotação - Digestão anaeróbia - Gasómetro - Desidratação - Sistema de cogeração
Linha de Biogás	<ul style="list-style-type: none"> - Desodorização

Seguidamente descrevem-se pormenorizadamente as diferentes fases de tratamento de águas residuais.

Linha Líquida (Cor verde na Figura 2.2)



Figura 2.3 – Fotografias da ETAR de Setúbal (da esquerda para a direita temos: decantador secundário, decantador primário e reactor biológico).

Tratamento Preliminar

Nesta fase, através de processos físicos, remove-se do efluente bruto os sólidos grosseiros (> 6mm), as areias e as gorduras.

Todos os subprodutos removidos nesta fase do tratamento são encaminhados a destino final adequado; as areias e os gradados são enviados para aterro sanitário e as gorduras submetidas a processo de tratamento específico.

Tratamento Primário

Após a fase preliminar, remove-se nos decantadores primários, por sedimentação, os sólidos de menor dimensão, constituindo as lamas primárias, cujo tratamento se encontra descrito na linha de lamas.

Tratamento secundário

O tratamento secundário é efectuado em rector de biomassa dispersa de média carga, denominado rector biológico (tratamento biológico).

Uma das variáveis mais importantes no dimensionamento e funcionamento dos sistemas de biomassa suspensa é a relação F/M (food/microrganism). O rector é dito de média carga porque a relação entre o substrato (comida) que se pretende remover e a quantidade de microrganismos responsáveis por essa remoção é de 0,2-0,6 kg BOD/kg SSV [14].

Num processo de lamas activadas a água residual a ser tratada é introduzida num rector, onde uma população de microrganismos mista aeróbia é mantida em suspensão. À medida que os microrganismos crescem têm tendência para flocular formando flocos biológicos (lamas activadas). À mistura dos flocos de lamas activadas com a água residual a ser tratada é comum designar-se “licor misto” [18].

Nesta fase do processo efectua-se a oxidação de compostos de carbono e a remoção de nutrientes (azoto e fósforo) do efluente. As lamas biológicas que se desenvolvem no rector são separadas do efluente tratado através de um segundo processo de sedimentação. O efluente já tratado é então encaminhado para a última fase de tratamento.

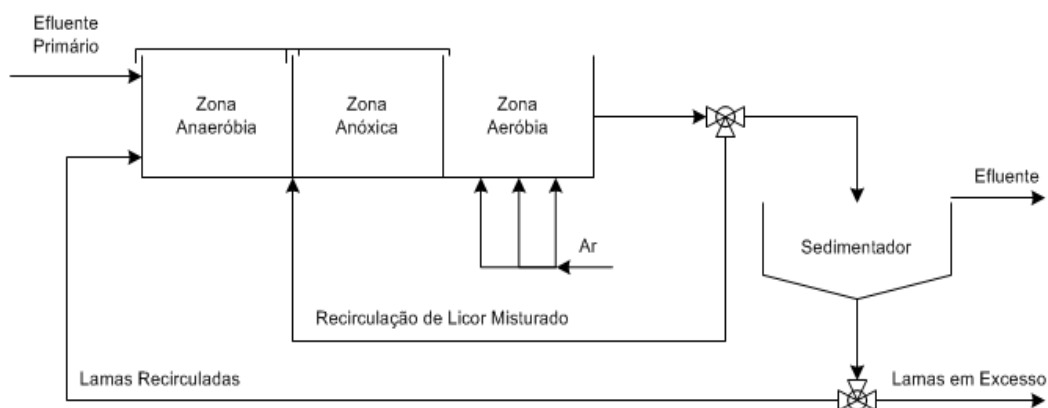


Figura 2.4 – Diagrama da configuração do tratamento de lamas activadas do tipo da ETAR de Setúbal [14].

Tratamento Terciário

O tratamento final é constituído pela desinfecção do efluente através de radiação de ultravioletas (U.V.), a qual visa inibir os microorganismos ainda existentes.

Um sistema de desinfecção por ultravioleta tem por função transferir a energia electromagnética, gerada numa lâmpada de vapor de mercúrio para o material genético

(ADN) dos microorganismos presentes na água, com o qual são destruídos os seus mecanismos de reprodução celular.

O bom desempenho da desinfecção por U.V. depende da intensidade da radiação, das características físicas e químicas da água a tratar e do tempo de exposição da água à radiação.

As lâmpadas de vapor de mercúrio são de intensidade variável entre 25% a 100%, permitindo assim o seu ajuste, conforme o caudal afluyente e a idade das lâmpadas [15].

Linha de Lamas (Cor laranja na Figura 2.2)



Figura 2.5 – Fotografias da ETAR de Setúbal (da esquerda para a direita temos: Flotador, Digestores primários, Centrífugas (desidratação de lamas)).

No caso das ETAR, é dada a designação de lamas aos flocos depositados durante a fase de decantação, que são extraídos dos órgãos onde esta etapa toma lugar, sob a forma de uma mistura com elevado grau de humidade (geralmente superior a 98%). Os sólidos que constituem estas lamas provêm da água bruta, integrando os reagentes utilizados (nomeadamente polielectrólito e cal), e os hidróxidos formados na coagulação/floculação, tendo um teor de matéria orgânica muito pequeno.

Espessamento das Lamas

O espessamento das lamas primárias é efectuado graviticamente nos espessadores, enquanto que o espessamento das lamas biológicas é efectuado por flotação, através da introdução de ar.

O espessamento gravítico efectua-se em 2 tanques de configuração circular cobertos, designados por espessadores, com uma profundidade de 3,5 m e um diâmetro de 12 m. Os espessadores dispõem de um mecanismo com movimento rotativo que tem a funcionalidade de encaminhar as lamas através de raspagem mecânica, para a parte central do tanque, e desta forma, efectua-se o espessamento da lama propriamente dito.

O espessamento por flotação é um método alternativo ao gravítico, aplicado nas lamas resultantes do decantador secundário, que tem como principal função a separação dos sólidos de baixa densidade (ex.: óleos e gorduras, fibras).

A flotação separa os sólidos da fase líquida por fixação de microbolhas de ar sobre as partículas em suspensão na água, transportando-as até à superfície livre da água, no flotador.

Um equipamento mecânico de raspagem superficial arrasta depois a lama flotada para o exterior.

Por vezes, em situações de má floculação podem utilizar-se adjuvantes, como os polielectrólitos, e se for necessário corrigir o pH da água com cal viva.

Da mistura das lamas primárias espessadas e das lamas biológicas flotadas, surgem as denominadas lamas mistas.

Digestão Anaeróbia

As lamas mistas são enviadas para os digestores primários, onde sofrem um processo de digestão na ausência de oxigénio (anaeróbia), que consiste na degradação da matéria volátil, durante 22 dias aproximadamente, sendo esta transformada em biogás.

Os digestores primários funcionam a temperatura constante de 35°C, sendo o seu aquecimento efectuado através de água quente, proveniente do circuito de água de arrefecimento dos grupos de cogeração ou em caso de paragem dos grupos através de caldeira.

Digestor Secundário/Gasómetro

No digestor secundário ocorre a sedimentação das lamas e a fase final da produção de biogás, sendo este armazenado numa campânula móvel.

Desidratação de lamas

As lamas digeridas são posteriormente submetidas a processo de centrifugação (desidratação), optimizada pela injeção de polielectrólito, com vista a diminuir o teor de água contido nas lamas.

A parte líquida deste processo (escorrência) é enviada para a cabeça da ETAR e submetida novamente a tratamento. As lamas desidratadas são armazenadas nos silos de lamas e posteriormente enviadas para valorização agrícola.

Linha de Biogás (Cor amarelo na Figura 2.2)

Reaproveitamento Energético do Biogás

O biogás produzido no processo de digestão serve para alimentar os dois grupos de cogeração os quais têm capacidade de produzir energia eléctrica que é consumida na ETAR, reduzindo desta forma o consumo energético da rede e respectiva facturação.

O biogás é também utilizado para aquecer as lamas através de uma caldeira. A capacidade máxima de produção de energia é de 2 x 335 KW.

Linha de Tratamento de Odores e Cheiros (Cor azul na Figura 2.2)

O ar recolhido dos edifícios e órgãos de tratamento da ETAR, é encaminhado através de ventilação forçada para as torres de lavagem química de ar, onde são eliminados os odores.

2.2.3. Exigências de Qualidade para o meio receptor

Ao nível da avaliação de desempenho ambiental das ETAR, face ao seu impacto no meio receptor, ao nível da união europeia, esta matéria é regulada pela *Directiva do Conselho n.º 91/271/CEE, de 21 de Maio de 1991*, relativa ao tratamento de águas residuais urbanas, com as alterações introduzidas pela *Directiva n.º 98/15/CE, da Comissão, de 27 de Fevereiro de 1998*.

Conceito determinante para a avaliação do grau de cumprimento desta Directiva é o de aglomeração, o qual corresponde a qualquer área em que a população e/ou as actividades económicas se encontrem suficientemente concentradas para que se proceda à recolha das águas residuais urbanas e à sua condução para uma estação de tratamento de águas residuais ou um ponto de descarga final.

Igualmente importante é o conceito de carga gerada pela aglomeração, a qual é determinada em função do conceito de habitante equivalente (hab.eq.) ou também designado por equivalente de população. As Directivas referidas foram transportas para o direito interno pelo *Decreto-Lei n.º 152/97, de 19 de Junho* [5], com as alterações introduzidas pelo *Decreto-Lei n.º 348/98, de 9 de Novembro, Decreto-Lei n.º 261/99, de 7 de Julho, Decreto-Lei n.º 172/2001, de 26 de Maio e Decreto-Lei 149/2004 de 22 Junho*.

Com a revisão do *Decreto-Lei n.º 152/97, de 19 de Junho*, operada pelo *Decreto-Lei n.º 149/2004, de 22 de Junho*, foram identificadas novas zonas sensíveis e menos sensíveis.

Nesta última revisão a ETAR de Setúbal passou a ser considerada uma Zona Sensível, assim a ETAR terá até Junho de 2011 para se adaptar às novas exigências.

Actualmente, a qualidade do efluente descarregado no rio Sado tem que cumprir os valores impostos (por meio de Licença de Descarga de Águas Residuais) pela entidade competente pelo licenciamento das descargas das águas residuais tratadas na ETAR (ARH^{2.3}).

^{2.3} ARH- Administrações das Regiões Hidrográficas

Tabela 2.2 – Condições de descarga do efluente tratado da ETAR de Setúbal (Segundo a Licença de Descarga).

Parâmetro	Valor Limite
Caudal (m ³ /dia)	27.922
pH (Escala de Sorensen)	6-9
BOD (mg. L ⁻¹) ou CBO ₅ *	25
COD(mg. L ⁻¹) ou CQO*	125
TSS (mg. L ⁻¹) ou SST*	35
Azoto total (mg. L ⁻¹)	15
Fósforo total (mg. L ⁻¹)	10
Óleos e Gorduras (mg. L ⁻¹)	15
Hidrocarbonetos (mg. L ⁻¹)	15
Detergentes (mg. L ⁻¹)	2
Cádmio (mg. L ⁻¹)	0,2
Cobre (mg. L ⁻¹)	1
Níquel (mg. L ⁻¹)	2
Chumbo (mg. L ⁻¹)	1
Mercúrio (mg. L ⁻¹)	0,05
Crómio total (mg. L ⁻¹)	2

* Siglas de identificação dos Parâmetros traduzidos em Português.

Nota: Valor Limite (excepto caudal e Hidrocarbonetos) – definido nos termos do Quadro nº1 do Decreto-Lei n.º152/97 de 19 de Junho, para os parâmetros de BOD, COD e TSS e Anexo XVIII do Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto, para os restantes parâmetros.

Nos termos previstos no art.º 69.º do *Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de Agosto* [6], estabeleceu-se a obrigatoriedade de realização de autocontrolo da descarga efectuada, bem como a comunicação dos resultados obtidos à ARH, sendo ainda estabelecidas as condições de verificação de conformidade para os parâmetros avaliados através da Licença de Descarga. Neste Decreto-Lei o Valor Limite de Emissão (VLE) de COD na descarga de águas residuais é de 150 mg O₂.L⁻¹.

2.2.4. Caracterização Quantitativa e Qualitativa do afluente e efluente

A ETAR de Setúbal recebe efluente proveniente da cidade de Setúbal. No ano de 2008, por falta de ligações no sistema em baixa, a ETAR recebeu cerca de 36 % do caudal do efluente para o qual foi dimensionada, o que em termos de carga mássica correspondeu a 5742 kg O₂/dia.

Seguidamente apresenta-se a caracterização média do afluente e do efluente tratado relativamente ao ano de 2009.

Tabela 2.3 – Caracterização quantitativa do afluente e efluente tratado de 2009 (média anual).

Parâmetro	Afluente	Efluente tratado
Caudal médio (m ³ /dia)	10044	8601
pH (Escala de Sorensen)	7,4	7,6
BOD (mg. L ⁻¹)	538	19,0
COD (mg. L ⁻¹)	1059	112
TSS (mg. L ⁻¹)	307	20,0
Azoto total (mg. L ⁻¹)	101	27,2
Fósforo total (mg. L ⁻¹)	7,7	1,8
Óleos e Gorduras (mg. L ⁻¹)	69,5	3,5
Coliformes Fecais (UFC/100ml)	4,3E+08	2,6E+04
Hidrocarbonetos (mg. L ⁻¹)	-	2,5
Detergentes (mg. L ⁻¹)	5,9	0,17
Cádmio (mg. L ⁻¹)	-	<0,01
Cobre (mg. L ⁻¹)	-	<0,05
Níquel (mg. L ⁻¹)	-	<0,1
Chumbo (mg. L ⁻¹)	-	<0,05
Mercúrio (mg. L ⁻¹)	-	<0,005
Crómio total (mg. L ⁻¹)	-	<0,1

Fonte: Dados analíticos resultantes do controlo analítico da ETAR de Setúbal (AdS 2010)

Da análise da informação apresentada nas tabelas 2.2 e 2.3 onde no primeiro se identificou os valores limites de descarga da ETAR e no segundo seguinte se apresenta a caracterização quantitativa da água residual afluente e tratada verifica-se que em termos de COD o afluente tem uma concentração de alta carga, pois o seu valor é superior a 800 mg. L⁻¹ [14].

Comparando os valores dos diferentes parâmetros com a legislação, verifica-se que no que respeita aos parâmetros de azoto total, coliformes fecais, a média anual verificada em 2009 foi superior aos limites. De facto, para o azoto total, a licença de descarga da ETAR de Setúbal impõe um limite de 15 mg.L⁻¹, sendo que a média anual registada foi de 27,2 mg. L⁻¹. Em relação ao parâmetro de coliformes fecais, por este não se encontrar mencionado na licença de descarga (passará a constar da mesma a partir de Junho de 2011), comparou-se com a legislação em vigor, nomeadamente com o anexo XV do *D.L. n.º 236/98, de 1 de Agosto* [6] referente à qualidade das águas balneares (a descarga é realizada no rio Sado), em que o seu valor máximo admissível é de 2000 UFC/100 mL.

A ETAR de Setúbal está preparada para receber efluente industrial desde que respeite os Valores Máximos Admissíveis do regulamento de Descargas Industriais do Concelho de Setúbal, cuja qualidade deverá ser equiparada a um efluente com características urbanas. Sempre que necessário o industrial assume um pré-tratamento ao seu efluente, antes deste ser descarregado na rede de saneamento. No entanto, este processo tem sido moroso, uma vez que as indústrias têm que demonstrar que a descarga nos colectores municipais não põe em causa o tratamento biológico na ETAR. Neste momento, apenas cerca de 8% do caudal médio da ETAR corresponde a efluente industrial. Actualmente existem dois principais afluentes industriais ligados à rede de colectores municipais que chegam à ETAR.

O afluente Industrial 1 resulta da produção de leveduras, microrganismos vivos do tipo *Saccharomyces cerevisiae*, que se utilizam nas indústrias de panificação e pastelaria.

Antes da água residual da referida indústria ser descarregada nos colectores municipais, o efluente é armazenado num tanque de equalização, de forma a minimizar flutuações nas características das águas residuais, afluentes à ETAR.

O afluente Industrial 2 é resultante dos lixiviados produzidos numa central de compostagem de tratamento de resíduos sólidos urbanos. No quadro seguinte resume-se a qualidade de dois afluentes industriais.

Tabela 2.4 – Composição da água residual dos afluentes de origem industrial (média anual 2008).

Industriais	COD (mg O₂. L⁻¹)	BOD (mg O₂. L⁻¹)	Azoto total (mg N. L⁻¹)	Sulfatos (mg SO₄.L⁻¹)
Industrial 1	4997	2633	251	552
Industrial 2	8392	4068	1417	1425

Fonte: AdS, 2010

Relativamente ao ano de 2008, estes afluentes contribuíram anualmente com um caudal médio diário de aproximadamente de 764 m³/dia para o Industrial 1 e de 80 m³/dia para o Industrial 2. O que em termos de número de habitantes equivalentes correspondeu a 58 843 hab.eq. para o Industrial 1 e 12400 hab.eq. para o Industrial 2, considerando uma concentração máxima de BOD₅ de 4620 mg O₂.L⁻¹ e 9300 mg O₂.L⁻¹ respectivamente. Em termos de carga mássica média, o Industrial I descarregou 2012 kg O₂/dia e o Industrial II 325 kg O₂/dia, o que correspondeu respectivamente a 35% e 6% da fracção da carga mássica média do afluente à ETAR (5742 kg O₂/dia).

2.3. Laboratório de Controlo de Processo

De forma a responder às necessidades internas de controlo de processo, a Águas do Sado, dispõe de um laboratório próprio, instalado no edifício de Exploração da ETAR de Setúbal. O controlo Laboratorial encontra-se em funcionamento desde Março 2004.

Este laboratório tem como objectivo efectuar o controlo de qualidade nos processos de tratamento das ETAR do Concelho, compreendendo a execução de análises principalmente físico-químicas, nas diferentes fases de tratamento, desde o afluente até à água tratada que sai da ETAR.

Ao nível do auto-controlo (e de acordo com o definido nas licenças de descarga das ETAR e/ou legislação respectiva) a Águas do Sado subcontrata esse serviço a um Laboratório externo acreditado.

Regularmente são realizadas diferentes análises de controlo processual do laboratório, tanto nas Linhas Líquida, Linha de Lamas e Linha de Biogás. Assim na Linha Líquida os parâmetros de controlo analítico são: pH, Temperatura, Condutividade, Sólidos Suspensos Totais (SST), Sólidos Suspensos Voláteis (SSV), Índice Volumétrico de Lamas (IVL), Alcalinidade, Carência Química de Oxigénio (“Chemical Oxygen Demand”) - COD, Cor, diferentes compostos azotados, Oxigénio Dissolvido e Transmitância. Na Linha de Lamas

efectua-se Matéria Seca (MS), Matéria Volátil (MV), Ácidos Gordos Voláteis (AGV), Densidade, COD e na Linha do Biogás efectua-se apenas o teor de CO₂.

No que se refere ao pessoal afecto ao laboratório, este é composto por 3 elementos.

Constata-se, efectivamente, que o laboratório de controlo de processo da ETAR de Setúbal, exerce um papel fundamental, pois nele recai a missão de controlar os parâmetros de qualidade que permitam ao Serviço de Tratamento de Efluentes (STE), mais directamente, ao Controlo de Processo, efectuar os afinamentos necessários com vista à obtenção do produto final - água tratada. Desta forma estas águas serão descarregadas no Estuário do Sado, dentro dos critérios de qualidade definidos e requeridos pela Licença de descarga e/ou legislação nacional.

Inserido na Política da Qualidade, Ambiente e Segurança das Águas do Sado (empresa em fase de certificação das 3 referências normativas), o controlo laboratorial da ETAR de Setúbal tem vindo ao longo do tempo a sedimentar metodologias na prática diária da sua actividade, dentro das 3 referências normativas referidas, contribuindo de maneira decisiva para o eficaz controlo de qualidade do processo de tratamento.

2.3.1. Análise da matéria orgânica

2.3.1.1. Introdução

A medição do teor de matéria orgânica de uma água é de extrema importância para o controle de poluição de água residual dado que a concentração de matéria orgânica dá informações sobre o poder de consumo de oxigénio dissolvido nessa água e consequentemente avalia a qualidade dos efluentes, antes da descarga num curso de água.

Os compostos orgânicos são normalmente compostos por carbono, hidrogénio e oxigénio, juntamente com azoto, em alguns casos. A matéria orgânica típica das águas residuais consiste em proteínas (40 a 60%), hidratos de carbono (CH₂O)_n (25 a 50%) e óleos e gorduras (8 a 12%). A ureia, o maior constituinte da urina, é outro composto orgânico importante, que caracteriza uma água residual doméstica. Devido à ureia se decompor rapidamente, esta é raramente encontrada na água residual. Juntamente com as proteínas, hidratos de carbono, óleos e gorduras e ureia, tipicamente as águas residuais contêm pequenas quantidades de um grande número de diferentes moléculas orgânicas sintéticas, com estruturas que variam entre simples a extremamente complexas.

Os 2 métodos mais comuns para se estimar a contaminação orgânica baseiam-se na determinação global das matérias oxidáveis presentes no efluente que são susceptíveis de se oxidarem em condições arejadas (meio de oxigénio), são a Carência Química de Oxigénio, traduzida da expressão Chemical Oxygen Demand - COD e Carência Biológica de Oxigénio, ou seja, Biochemical Oxygen Demand- BOD. Também podemos analisar o Carbono Orgânico Total, termo traduzido do inglês, Total Organic Carbon (TOC). Estes métodos analíticos medem a matéria orgânica agregada, não distinguindo separadamente os seus constituintes [14].

Como estimativa da carga orgânica poluente nas águas residuais, a determinação de COD surge como um método alternativo à determinação da BOD e TOC, pois relativamente ao

BOD, além de ser um método muito mais preciso, a obtenção do resultado é muito mais rápida (cerca de 3 horas relativamente ao BOD de 5 dias). Relativamente ao TOC apesar de ser um método de determinação muito rápida (cerca de 5 minutos) este método implica um alto investimento no instrumento de medição e para a maioria dos laboratórios esse investimento é inviável. [87].

Apesar de a determinação de COD ser a mais usual, como forma de medição da matéria orgânica, é de realçar que a determinação de BOD é o único teste que faz a medida da biodegradabilidade da matéria orgânica presente, assim como nos fornece indicação da velocidade à qual a matéria biologicamente oxidável poderá ser estabilizada em condições naturais.

Contudo a determinação de COD em águas residuais é um dos parâmetros mais importantes no controlo das operações das ETAR, de forma a monitorizar o efluente e a taxar a poluição da água residual, através da Taxa de Recursos Hídricos (TRH ^{2.4}) [58].

Poder-se-á estabelecer relações entre BOD, COD e TOC, através do estudo dos resultados obtidos na água residual não tratada (afluente), de forma a se obter uma relação do tipo COD:BOD e TOC:BOD, e fazer-se a interpretação dos resultados de um em função dos obtidos para o outro.

A relação de COD:BOD é normalmente 1,25 a 3,3 para o afluente. Se a relação COD:BOD for ≤ 2 , o afluente é considerado fácil de tratar biologicamente. Se esta relação for $>3,3$ o afluente poderá conter alguns compostos tóxicos ou microrganismos anaeróbios. Relativamente ao afluente da ETAR de Setúbal a relação COD:BOD durante o decorrer do estudo é a que se evidencia na Tabela seguinte [14].

Tabela 2.5 – Comparação da relação COD:BOD desde 2006 a 2009.

COD:BOD	Valor típico	2006	2007	2008	2009
Mínimo	1,25	1,3	1,6	1,4	1,5
Máximo	3,3	4,9	2,9	2,7	3,4
Média	2,3	2,6	2,2	2,0	2,1

Tomando em consideração o que acima se referiu, ao nível da média, os valores verificados para a relação COD:BOD estão dentro do expectável. No entanto, em 2006, houve realmente um valor acima do típico para este tipo de efluente, o que poderá provavelmente ter sido devido a uma descarga de fossa clandestina (muito pouco significativo).

Assim esta relação é importante não só para retirar o valor de BOD, a partir do cálculo de COD, caso a relação seja constante, como também nos dá a indicação mais completa das características do afluente.

^{2.4} A TRH visa compensar o benefício que resulta da utilização privativa do domínio público hídrico, o custo ambiental inerente às actividades susceptíveis de causar um impacto significativo nos recursos hídricos, bem como os custos administrativos inerentes ao planeamento, gestão, fiscalização e garantia da quantidade e qualidade das águas. (INAG, I.P.)

3. QUALIDADE DO CONTROLO ANALÍTICO DA ETAR

3.1. Introdução

Muitas decisões importantes são baseadas em resultados de análises químicas quantitativas, por exemplo, para estimar rendimentos de processos de tratamento de ETAR, verificação de materiais quanto às suas especificações/limites, ou para estimar valores monetários de materiais.

No último século, a Química Analítica tem constituído um pilar importante para muitos desenvolvimentos em diversas áreas do conhecimento. A preservação e avaliação de obras de arte, a datação arqueológica, a caracterização de materiais de exploração espacial, o desenvolvimento de novos fármacos e de outros materiais, o desenvolvimento de novos processos de produção de energia, de produção industrial ou ambiental são alguns destes exemplos.

Sempre que as decisões forem baseadas em resultados analíticos, é importante ter indicação quanto à qualidade dos resultados, isto é, qual o grau de confiança adequado para cada propósito pretendido. Hoje em dia, é difícil não haver nenhuma actividade humana que não dependa directa ou indirectamente de um boletim de análise química.

No campo específico do meio ambiente, na análise de águas (ex.: potáveis e residuais), resíduos sólidos, emissões, etc., todo o trabalho depende de dados analíticos correctos, por isso é evidente que problemas graves podem ser gerados devido a resultados incorrectos de laboratórios analíticos.

Define-se Qualidade como o conjunto de atributos e características de uma entidade ou produto que determinam a sua aptidão para satisfazer necessidades e expectativas da sociedade (Decreto-Lei nº 140/2004) [7].

Devido à importância de obter resultados fiáveis, está generalizada a necessidade dos laboratórios provarem de forma objectiva, a capacidade de fornecer dados com qualidade adequada ao seu objectivo, por exemplo, através da implementação de um Sistema de Gestão da Qualidade (SGQ).

Fazem parte do Sistema de Gestão da Qualidade o Planeamento, o Controlo, a Garantia da Qualidade e a Melhoria Contínua.

A Garantia da Qualidade (“Quality Assurance” - QA) é parte da gestão da qualidade orientada no sentido de gerar confiança quanto à satisfação dos requisitos da qualidade. É através de QA que se avalia a eficácia das actividades planeadas, ou seja, se estas foram realizadas e conseguidas segundo o planeado.

Associado à qualidade das análises temos sempre, o Controlo de Qualidade (“Quality Control”-QC), onde estão implícitas as medições e consequentemente, a Metrologia, ou Ciência da Medição. O QC é um conjunto de técnicas e actividades de carácter operacional utilizadas com vista a satisfazer os requisitos da qualidade [37]. São exemplos de acções de QC as Cartas de Controlo, as determinações dos Brancos, o Método das Adições Padrão, os Duplicados, os Materiais de Referência Internos e as Amostras Cegas.

As Cartas de Controlo (CC) são a forma mais comum de evidenciar o QC, efectuado sistematicamente sobre o método. O principal objectivo desta ferramenta estatística é o de visualizar a evolução e controlar continuamente os resultados obtidos nos métodos que são utilizados em condições de rotina. Através das CC é possível detectar-se os diferentes erros (aleatórios e sistemáticos) [29].

Existem diferentes ferramentas de QA e QC, que englobam o SGQ, nomeadamente: a validação de métodos, a competência do pessoal, os ensaios interlaboratoriais, os materiais de referência, a manutenção e gestão do sistema [33].

QA e QC são essenciais para os químicos analíticos de forma a estes poderem fornecer respostas confiáveis e relevantes. Os laboratórios devem assim efectuar sistematicamente esquemas de controlo de qualidade, integrados no seu SGQ, com vista a controlar a sua aptidão.

Os Sistemas de Garantia da Qualidade têm como objectivo uma gestão administrativa e técnica do trabalho de laboratório, com vista a garantir níveis de qualidade dos resultados adequados aos seus objectivos. Este sistema possibilita atingir uma certeza, reprodutibilidade, rastreabilidade e expressão mais próxima da realidade dos resultados obtidos. Caminha-se assim para a melhoria contínua, aumentando a eficiência na realização das actividades do laboratório, isto é, optimiza-se a relação entre os resultados obtidos e os recursos utilizados. Verifica-se assim que a aplicação de um SGQ no laboratório é um parceiro natural da incerteza, pois estão intimamente relacionados. Este facto pressupõe um aumento da qualidade dos resultados, assim como a confiança dos técnicos no trabalho do laboratório analítico e dos próprios clientes.

Um SGQ compreende requisitos de gestão, de forma a garantir uma boa gestão da qualidade, conforme ISO 9001 [48], assim como os requisitos de competência técnica.

Relativamente aos requisitos técnicos, os requisitos referenciados pela ISO 17025:2005 [35], de forma a assegurar a exactidão e a precisão dos ensaios realizados, são:

1. Pessoal técnico com as qualificações mínimas exigíveis para os diferentes postos de trabalho;
2. As instalações e as condições ambientais, devem permitir a correcta realização dos ensaios e/ou calibrações;
3. Definição dos ensaios e/ou calibrações que devem incluir no âmbito da acreditação e validação dos métodos e cálculo da sua incerteza;
4. Garantia da correcta execução dos ensaios e / ou calibrações, utilizando equipamento adequado;
5. Calibração dos equipamento utilizados para medições, se relevante;
6. Definição do plano de amostragem (se aplicável) e procedimentos de amostragem, transporte e conservação das amostras de acordo com a metodologia adequada;
7. Garantia da qualidade dos resultados, monitorizando a validação dos métodos e/ ou calibrações realizadas.
8. Apresentação dos resultados de forma exacta, clara, inequívoca e objectiva, etc.

3.2. Avaliação e Reconhecimento formal do Sistema de Gestão da Qualidade

- Certificação Vs Acreditação

Em Portugal, a estrutura que engloba, de forma integrada, as entidades que congregam esforços para a dinamização da Qualidade é o Sistema Português da Qualidade (SPQ) e este assegura a coordenação dos três subsistemas, Normalização, Qualificação e Metrologia, com vista ao desenvolvimento sustentado do País e ao aumento da qualidade de vida da sociedade em geral.

O Instituto Português da Qualidade (IPQ) é o órgão gestor do SPQ, que garante o planeamento, a dinamização e a avaliação das actividades a desenvolver no âmbito do SPQ, segundo as atribuições que lhe foram estabelecidas por lei.

O subsistema da qualificação enquadra as actividades de acreditação, da certificação e outras de reconhecimento de competências e de avaliação da conformidade, no âmbito do SPQ.

3.2.1. Certificação

A certificação de uma empresa passa pela avaliação e reconhecimento formal do seu Sistema de Gestão da Qualidade, o qual é efectuado por uma entidade externa, de acordo com normas pré-definidas. A certificação de uma empresa, passa pela adopção de um SGQ alicerçado na norma ISO 9001. Após a correcta aplicação do sistema da qualidade, poderá ser pedido pela empresa que um organismo acreditado pelo IPQ, efectue a avaliação da correcta adopção do mesmo e proceda à respectiva certificação de conformidade. Este processo totalmente voluntário pode ser accionado por qualquer entidade, independentemente do seu estatuto ou domínio de actividade.

A empresa Águas do Sado, na qual a ETAR faz parte, encontra-se em processo de certificação da Qualidade, e também de Ambiente e Segurança, segundo as normas ISO 9001, ISO 14001 e OHSAS 18001/ NP 4397, respectivamente.

Das vantagens da certificação enumeram-se o seguinte: melhoria na organização interna; melhoria da imagem; aumento da satisfação e confiança dos clientes; aumento da motivação e envolvimento no sistema por parte dos colaboradores internos; confiança no sistema e reflexão sobre o mesmo; melhoria da posição competitiva face aos concorrentes não certificados; aumento da produtividade; redução de custos; acesso a determinados mercados e concursos baseados em critérios internacionalmente aceites; facilidade de acesso a informação, entre outros.

3.2.2. Acreditação

A acreditação consiste no reconhecimento da competência técnica de entidades para executar determinadas actividades de avaliação da conformidade como sejam calibrações, ensaios, certificação e inspecção. Enquadra-se no Subsistema da Qualificação SPQ constituindo-se como o topo e o regulador dos processos e agentes de avaliação da conformidade. A acreditação diferencia-se da certificação por não só exigir um sistema da

qualidade, mas ainda requerer a necessária competência técnica para garantir confiança nos resultados e produtos das actividades acreditadas.

Das vantagens que a acreditação tem evidenciam-se as seguintes:

1. No que respeita às entidades acreditadas, a acreditação é uma mais-valia diferenciadora perante o mercado de clientes na área voluntária; na área regulamentar, existe um número crescente de casos onde por legislação comunitária ou nacional, é exigida a acreditação como mecanismo de acesso a certas actividades.
2. Ao nível da Sociedade, a acreditação fomenta a qualidade de vida de todos nós ao assegurar que os produtos e serviços que consumimos e usamos são avaliados por entidades competentes, e portanto cumprem efectivamente os requisitos de qualidade e segurança aplicáveis.
3. Relativamente às vantagens para o Estado, a acreditação contribui activamente para um melhor desempenho económico do País, incentivando uma cultura de exigência e eliminando barreiras técnicas à exportação; é também factor de racionalização e modernização da Administração Pública quando é usada como critério na descentralização para entidades privadas de actividades tradicionalmente efectuadas pelo Estado.

Em Portugal, o organismo nacional de acreditação é o Instituto Português de Acreditação, I.P. (IPAC), ao qual, por Decreto-Lei, lhe foram atribuídas as funções de organismo nacional de acreditação que consistem em reconhecer a competência técnica dos agentes de avaliação da conformidade (entidades que efectuam calibrações, ensaios, inspecções e certificações) de acordo com referenciais internacionais.

O sistema de acreditação operado pelo IPAC segue a norma internacional ISO/IEC 17011, e é aberto a qualquer entidade que cumpra os critérios de acreditação estabelecidos.

O IPAC recorre a referenciais de acreditação internacionais, de forma a facilitar o reconhecimento externo das acreditações concedidas. Dada a relevância da Acreditação na globalização da economia, o IPAC é membro da European cooperation for Accreditation (EA) e do International Laboratory Accreditation Cooperation (ILAC). Acompanha ainda os trabalhos do International Accreditation Forum (IAF).

No que respeita aos laboratórios de ensaio e/ou calibrações o referencial de acreditação para este tipo de serviço é a norma ISO 17025 [35], a qual especifica todos os requisitos gerais de competência de realização de ensaios e/ou calibrações.

O laboratório da ETAR de Setúbal, não é laboratório acreditado, no entanto este, preocupa-se em seguir os requisitos que a norma ISO 17025 estabelece. A acreditação poderá, contudo, eventualmente passar a ser um objectivo.

Relativamente às análises que a licença de descarga das ETAR estabelece como auto-controlo, as mesmas são efectuadas em laboratório externo acreditado.

3.3. Rastreabilidade das Medições

Devido à necessidade de se assegurar a confiança nos resultados, é essencial que um resultado de uma medição seja rastreável a uma referência definida, tal como uma grandeza expressa numa unidade do Sistema Internacional (SI), um material de referência ou, quando aplicável, um método definido ou empírico. Procedimentos internos de controlo da qualidade, ensaios de proficiência e acreditação podem ser um auxílio para se estabelecer evidência de rastreabilidade para um dado padrão [31].

O VIM^{3.1} [36] define rastreabilidade metrológica como a “propriedade de um resultado de medição através da qual o resultado pode ser relacionado a uma referência por intermédio de uma cadeia ininterrupta e documentada de calibrações, cada uma contribuindo para a incerteza de medição”. Esta cadeia ininterrupta designa-se por cadeia de rastreabilidade, que é uma cadeia de comparações sucessivas, que termina na unidade em que se pretende expressar o resultado da medição [33].

É importante ter a capacidade de comparar resultados de diferentes laboratórios, ou do mesmo laboratório em momentos diferentes, com confiança. Isto é conseguido assegurando-se que todos os laboratórios usam as mesmas referências. Verifica-se assim, que todas as medições são rastreáveis a uma referência que pode ser desde local a internacional. Esta assegura a comparabilidade de todos os resultados que lhe são referenciados. Por vezes, a referência usada num ensaio não é satisfatória, não é estável ou não se encontra bem identificada. O objectivo da definição da rastreabilidade da medição é identificar esta referência e assegurar que é satisfatória.

Em 2003 a EURACHEM publicou um guia sobre rastreabilidade da medição em análises químicas quantitativas que tem como objectivo contribuir para a comparabilidade dos resultados [33].

A nível internacional existe um consenso acerca da forma como, idealmente, deve ser definida a rastreabilidade e assegurada a comparabilidade das medições químicas: o desenvolvimento de um sistema hierárquico de métodos e padrões, capaz de assegurar a rastreabilidade das medições ao Sistema Internacional, à semelhança do que está estabelecido há mais de 100 anos para a grande maioria das medições físicas, é a solução mais defendida para se atingir uma elevada qualidade metrológica nas medições químicas.

A Figura 3.1. representa uma forma de definir a rastreabilidade de medições químicas ao Sistema Internacional. Todas as comparações envolvidas devem ser da responsabilidade de diferentes níveis de laboratórios e ser realizadas com uma incerteza conhecida que mede a intensidade das ligações da cadeia da rastreabilidade.

^{3.1} VIM3- Vocabulário Internacional de Metrologia.

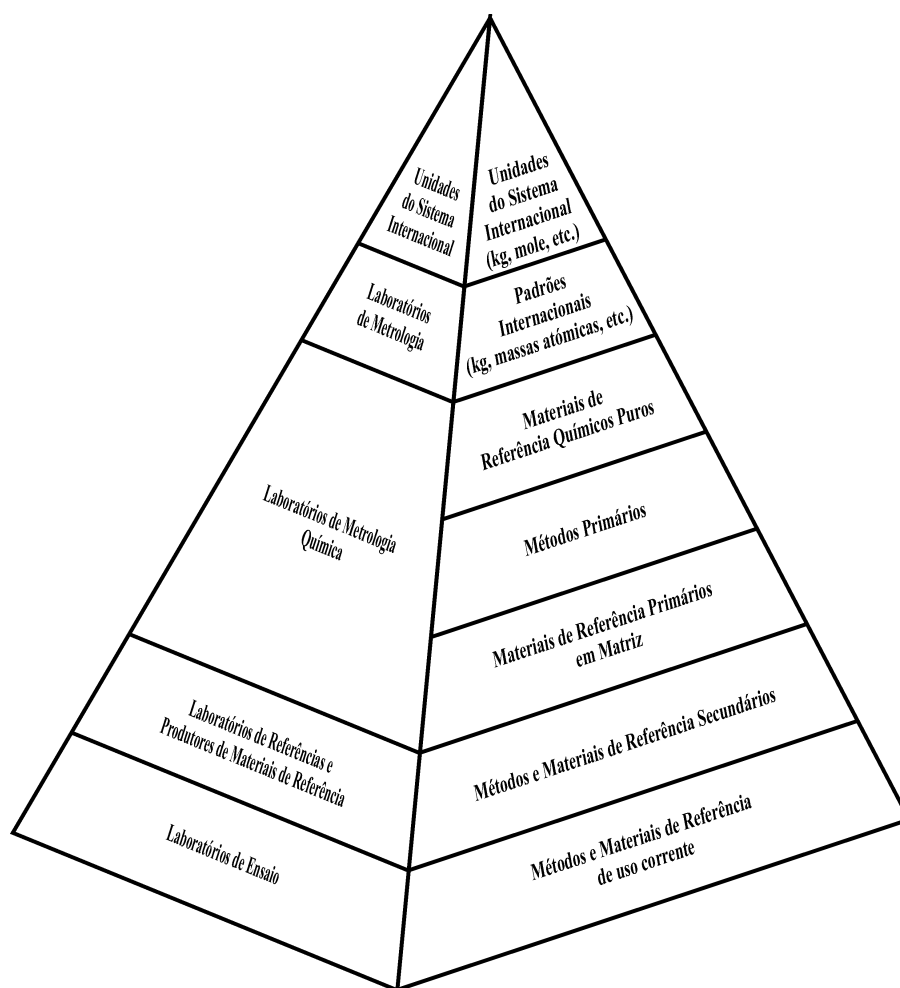


Figura 3.1 – Pirâmide – Hierarquização de métodos e referências de materiais em medições químicas [91].

Em Química tem sido difícil construir esta pirâmide para muitas medições, sendo actualmente aceite que os Materiais de Referência Certificados (CRM) ocupam o topo da cadeia em muitas ocasiões. Em certas áreas ainda não existem CRM, embora existam, por vezes, padrões internacionais que os substituem nessa função. Verifica-se assim, que nem sempre o teor dos Materiais de Referência (RM) é definido por métodos analíticos primários, não se assegurando uma maior extensão da cadeia de rastreabilidade.

Normalmente, os métodos analíticos, são validados com base em parâmetros de desempenho estimados em ambiente intralaboratorial e por isso, não são completamente compreendidos do ponto de vista metrológico.

A referência à incerteza surge porque a concordância entre laboratórios é limitada, em parte, por incertezas incorridas nas cadeias de rastreabilidade de cada laboratório. Rastreabilidade, é portanto, intimamente ligada à incerteza. A rastreabilidade fornece os meios para se identificar todas as medições que relacionam a referência das medições com as medições rastreadas, enquanto a incerteza caracteriza a “força” dos elos da cadeia de rastreabilidade.

Um exemplo familiar de rastreabilidade é o das massas obtidas por pesagem com balanças analíticas. Cada balança é calibrada utilizando-se massas de referência que são por sua vez verificadas contra padrões nacionais e assim sucessivamente até se chegar ao quilograma de referência primário.

A rastreabilidade é, assim, um conceito importante em todas as áreas de medição[33].

3.4. Validação de métodos

A validação do método constitui um dos pilares da Qualidade Analítica.

Segundo a Norma NP EN ISO/IEC 17025:2005 [35], validação é a confirmação, através de exame e apresentação de evidência objectiva, de que todos os requisitos específicos relativos a uma dada utilização são cumpridos. A validação de um procedimento analítico é sempre necessária, mesmo quando se adopta um método normalizado, apenas diferindo o nível de validação. A adequação dos métodos analíticos a ensaios rotineiros é geralmente avaliada através de estudos de validação de métodos. Estes estudos produzem dados relativamente ao desempenho global do método e a factores de influência deste desempenho que podem ser aplicados à estimativa da incerteza associada aos resultados do método.

Sempre que o laboratório proceda ao desenvolvimento de métodos de análise química ou a adaptações de um método já existente, é necessário submetê-lo a um processo de validação.

O processo de validação envolve o estudo de parâmetros por avaliação directa e por avaliação indirecta.

A avaliação indirecta é efectuada pela determinação e evidência de diferentes parâmetros característicos.

A avaliação directa centra-se no conhecimento da exactidão dos métodos de ensaio.

A nível de avaliação indirecta, os requisitos mínimos para a validação de um método de ensaio dependem do tipo de método em causa e compreendem o estudo e conhecimento de alguns ou mesmo de todos os parâmetros apresentados abaixo [29,31]:

- Gama de Trabalho/ Linearidade;
- Limiares analíticos (Limite de Detecção e Limite de Quantificação);
- Selectividade;
- Precisão (Repetibilidade, Precisão Intermédia e Reprodutibilidade);
- Exactidão e Veracidade;

3.4.1. Gama de Trabalho/Linearidade

A linearidade é uma importante propriedade de métodos utilizados para fazer medições numa gama larga de concentrações.

A linearidade é a capacidade de um método gerar resultados linearmente proporcionais à concentração de analito a dosear numa certa gama de trabalho.

Para avaliar a linearidade pode recorrer-se a uma representação gráfica da função juntamente com o cálculo e análise do coeficiente de correlação. Este teste de linearidade deve ser bem interpretado, pois os coeficientes de correlação são bons indicadores de correlação, mas não necessariamente de linearidade.

A gama de trabalho de um método indica o intervalo de concentrações do analito na amostra, em que é possível aplicar o método com uma dada precisão e exactidão.

Quando se utiliza uma metodologia que envolve o traçado de uma curva de calibração, a gama de trabalho pode ser avaliada pelo teste de homogeneidade de variâncias. Em que para modelos lineares, recomenda-se a norma ISO 8466-1 [44] e para modelos de 2º grau a norma ISO 8466-2 [45].

A aplicação do teste de homogeneidade das variâncias dá-nos uma indicação relativamente ao ajuste da gama de trabalho.

A ISO 8466 recomenda que após a delimitação da gama de trabalho com 10 ensaios independentes equidistantemente distribuído sobre o primeiro e último padrão de calibração se verifique a homogeneidade de variâncias ao longo das funções de calibração. Estas partem do pressuposto que existe homogeneidade de variâncias ao longo de uma curva (homocedasticidade), mas isso nem sempre é verdadeiro. Efectivamente, é importante que se aplique testes estatísticos de forma a verificar que as variâncias associadas a cada padrão são independentes da concentração e que os erros associados aos padrões são similares.

Obtidos os resultados determinam-se as variâncias associadas, e procede-se à avaliação da existência ou não de diferenças significativas entre elas nos limites da gama de trabalho, recorrendo-se estatisticamente ao teste Snedecor-Fisher (teste F).

O resultado do valor F calculado, F_{cal} , é comparado como o valor tabelado, F_{tab} , da distribuição de Fisher, F, para $n - 1$ graus de liberdade.

Se $F_{cal} \leq F_{tab}$, as diferenças de variâncias não são significativas, isto é, a gama de trabalho está bem ajustada. Se pelo contrário $F_{cal} > F_{tab}$, as diferenças de variâncias são significativas e a gama de trabalho deve ser reduzida até se obterem variâncias homogéneas, ou então optar por outro modelo matemático para a função de calibração.

No caso de métodos que não envolvem o traçado de curvas de calibração, como é o caso do “Chemical Oxygen Demand”- COD, a gama de trabalho, terá de ser definida previamente e poderá ser função de alguns factores como a quantidade de amostra disponível, de boa visualização dos pontos de viragem e volumes gastos.

3.4.2. Limiares Analíticos (Limite de Detecção/ Limite de Quantificação)

O limite de detecção (L.D.) corresponde à mais pequena quantidade de substância a analisar que pode ser detectada numa amostra. O L.D. não deverá ser uma detecção quantitativa, mas sim uma avaliação qualitativa sobre a presença ou ausência de amostra.

Em termos qualitativos o L.D. é a concentração mínima que é possível distinguir do branco, ou seja, de uma amostra que contém a mesma matriz mas não contém o analito.

Fórmula de cálculo para a determinação do L.D.:

$$L.D. = X_0 + K \times \sigma_0 \quad (3.1)$$

X_0 é a medida aritmética do teor medido de uma série de brancos, preparados de forma independente e lidos ao longo de vários dias de trabalho e σ_0 o desvio padrão associado a X_0 ;

Partindo do princípio que X_0 tem uma distribuição normal, considera-se o valor de $K \cong 3,3$ para um nível de confiança de 99,7% [42].

Ficando assim,

$$L.D. = X_0 + 3,3 \times \sigma_0 \quad (3.2)$$

Durante a validação do método, o limite de detecção normalmente é determinado apenas para estabelecer o limite inferior da faixa de operação do método.

O Limite de Quantificação (L.Q.) corresponde à mais pequena concentração do qual é possível a quantificação do analito, com uma exactidão e precisão adequada ao objectivo do ensaio.

Este valor é determinado ou através de uma série de brancos ou através de um conjunto de padrões vestigiais ou brancos fortificados (entre 10 a 20 ensaios), independentes, testados em condições de precisão intermédia. Posteriormente serão efectuados estudos de exactidão e precisão (Erro médio relativo em relação ao padrão vestigial e respectivo coeficiente de variação).

Por definição, o coeficiente de variação junto ao L.Q. é 10%.

Fórmula de cálculo para a determinação do L.Q.:

$$L.Q. = X_0 + 10 \times \sigma_0 \quad (3.3)$$

Neste caso calcula-se o valor de L.Q. também a partir da equação 3.1, assumindo K=10.

A actualização destes limites deverá ser efectuada sempre que ocorram alterações de factores de influência tais como analista, reagentes, equipamento, ambiente, entre outro.

3.4.3. Selectividade

A selectividade é descrita como a capacidade de um método identificar e distinguir um determinado analito numa mistura complexa sem interferência de outras espécies. Esta característica de validação é dependente do tipo de composto que se está a analisar [29].

A selectividade deveria ser avaliada para cada possível interferente, no entanto, é impraticável testar cada potencial interferente [92].

A influência dos interferentes de matriz presentes numa amostra poderá ser avaliada a partir de um teste de recuperação, que consiste na comparação do teor da amostra antes e após uma adição conhecida de analito. Habitualmente este ensaio é feito em replicado e calculado o desvio à idealidade através de recuperação de analito:

$$Recuperação(\%) = \frac{(\bar{C} - C)}{C_{adição}} \times 100 \quad (3.4)$$

em que \bar{C} é a concentração média do analito na amostra com adição, C é a concentração do analito na amostra e $C_{adição}$ é a concentração adicionada.

Estas taxas dependem do tipo de método, isto é, para alguns métodos observam-se variações de recuperação mais alargadas. Cabe ao laboratório definir critérios de aceitação relativos às taxas de recuperação, baseados no objectivo dos ensaios.

3.4.4. Precisão (repetibilidade, precisão intermédia e reprodutibilidade)

A precisão (fidelidade) é definida como a “aproximação entre indicações ou valores medidos obtidos por medições repetidas no mesmo objecto ou objectos semelhantes em condições especificadas”.

A precisão (fidelidade)^{3.2} de medição é usada para definir a repetibilidade de medição, a precisão intermédia (fidelidade intermédia) de medição e a reprodutibilidade de medição (VIM, 2008) [36].

As principais medidas de imprecisão incluem desvio padrão da repetibilidade (s_r) e desvio padrão de reprodutibilidade (s_R) [46] e precisão intermédia [42].

3.4.4.1. Repetibilidade, s_r

A repetibilidade, s_r indica a variabilidade observada dentro de um mesmo laboratório, por intervalos curtos de tempo, por um mesmo analista, equipamento e reagentes.

O s_r pode ser determinado através de um ensaio interlaboratorial ou a partir de ensaios efectuados no próprio laboratório.

Para determinar a repetibilidade de um método no próprio laboratório, efectuam-se uma série de medições ($n \geq 10$) sobre uma mesma amostra ou padrões, em condições de repetibilidade.

Num ensaio interlaboratorial, a repetibilidade é estimada pela diferença de réplicas observadas nos vários laboratórios. Em qualquer dos casos, o cálculo é efectuado separadamente para cada nível de concentração, a partir de resultados obtidos e eliminado os valores aberrantes (Guia RELACRE 13, 2000) [29].

O limite de repetibilidade (r) é avaliado segundo:

$$r = 2,8 \times s_{ri} \quad (3.5)$$

Onde s_{ri} é o desvio padrão da repetibilidade associada aos resultados considerados.

O coeficiente de variação de repetibilidade ou desvio padrão relativo (CV_r ou RSD), expresso em percentagem, é dado pela equação 3.6:

$$CV_r = \frac{s_{ri}}{\bar{X}} \times 100 \quad (3.6)$$

em que \bar{X} corresponde à média dos valores considerados.

^{3.2}– Segundo o VIM de 2008, o termo “precisão” foi traduzido como “fidelidade”.

3.4.4.2. Precisão intermédia (fidelidade intermédia)

- *estimada a partir de replicados de uma mesma amostra ou padrão*

A precisão intermédia (fidelidade intermédia) refere-se à precisão avaliada sobre a mesma amostra, utilizando o mesmo método, mas variando outras condições de repetibilidade, tais como: analistas, tempos e equipamentos diferentes.

Para quantificar a precisão intermédia de um método existem pelo menos 3 tipos de formas [25, 29]:

Através de Cartas de Controlo de Amplitudes, aplicadas para réplicas, para duplicados de amostra e para padrões estáveis ao longo do tempo, [43, 47] que é equivalente ao desvio padrão de resultados replicados de uma *mesma amostra ou padrão* ($n \geq 15$).

$$S_{\text{precisão}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_k - \bar{y})^2}{n-1}} \quad (3.7)$$

Onde, n é o número de amostras/padrões, y_k é o resultado individual obtido e \bar{y} , representa a média aritmética dos resultados individuais obtidos.

A precisão observada de um método analítico é uma componente essencial da incerteza total, independentemente do método de determinação.

- *estimada a partir de **replicados de diversas amostras ou padrões**.*

$$S_{\text{precisão}} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^t \sum_{k=1}^n (y_{jk} - \bar{y}_j)^2}{t(n-1)}} \quad (3.8)$$

Neste caso, a determinação da precisão intermédia é feita através de recolha de t valores e n ensaios de amostras ou padrões, ou seja, a precisão também pode ser calculada através de resultados *replicados de diversas (t) amostras ou padrões*.

Recomenda-se que $t(n-1)$ se efectuem pelo menos 15 medições ($n \geq 15$).

t , corresponde ao número de amostras ou padrões analisados n vezes, y_{jk} é o resultado replicado k da amostra ou padrão j e \bar{y}_j é a média aritmética dos resultados de n ensaios realizados sobre a amostra ou padrão j .

No caso em que $n=2$, a equação 3.8 apresenta-se na seguinte forma:

$$S_{\text{precisão}} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^t (y_{j1} - y_{j2})^2}{2t}} \quad (3.9)$$

em que $(y_{j1} - y_{j2})$ representa a diferença entre os resultados replicados da amostra ou padrão j .

Alternativamente, pode-se estimar a precisão do ensaio com base em equações que relacionam $s_{\text{precisão}}$ com a amplitude média, absoluta ou relativa, de replicados [41]. A amplitude média relativa pode ser retirada de cartas de controlo de amplitudes de replicados, nomeadamente, no caso particular de ensaios em duplicados, ou seja, de cartas de controlo de amplitudes de duplicados.

$$s_{\text{precisão}} = \frac{\bar{R}}{1,128} \quad (3.10)$$

ou

$$s'_{\text{precisão}} = \frac{\bar{R}'}{1,128} \quad (3.11)$$

Onde \bar{R} e \bar{R}' representam as amplitudes médias absoluta e relativa respectivamente, de um conjunto de duplicados. O valor 1,128 é correspondente a d_2 , factor tabelado para duplicados [25].

- *Precisão da média dos replicados*

Caso, o laboratório tenha disponível a estimativa da precisão de ensaios únicos, o laboratório deverá considerar que a média dos diversos replicados é mais precisa que os resultados individuais. Usando-se nestes casos a seguinte equação:

$$s_{\text{precisãodamédia}} = \frac{s_{\text{precisão}}}{\sqrt{n}} \quad (3.12)$$

em que $s_{\text{precisãodamédia}}$ representa o desvio padrão da média de n ensaios independentes.

3.4.4.3. Reprodutibilidade, R

A reprodutibilidade está associada à concordância de resultados em condições de ensaios diferentes, mantendo o mesmo procedimento de medição, sobre uma mesma amostra, variando-se todas as condições de medição, visto que as determinações são realizadas em diferentes laboratórios.

Os cálculos do limite de reprodutibilidade, R , e coeficiente de variação de reprodutibilidade são equivalentes aos das equações 3.5 e 3.6 em que s_r é substituído por s_R .

3.4.5. Exactidão e Veracidade

A exactidão, segundo o VIM [36] é a aproximação entre um valor medido e um valor verdadeiro de uma mensuranda^{3.2}.

A determinação da exactidão é determinada através de uma avaliação directa, que pode ser avaliada através da aplicação de diferentes processos, que podem ser os: Materiais de Referência Certificados (CRM), Ensaios Interlaboratoriais e Testes comparativos.

3.4.5.1. Materiais de Referência Certificados (CRM)

Os CRM constituem uma ferramenta muito importante no Controlo Externo da Qualidade de uma análise química.

Um material de referência é “acompanhado de documentação emitida por uma entidade qualificada fornecendo valores de uma ou mais propriedades especificadas e as incertezas e rastreabilidades associadas, usando procedimentos válidos”(VIM 3, 2008) [36].

Na escolha do CRM deve-se ter em atenção a propriedade que se pretende estudar e que essa se aplica ao processo de medição.

A utilização de CRM é usada para avaliar o desempenho do laboratório. O valor que se obtém na análise do CRM deverá ser comparado com o valor do certificado determinando-se assim o erro da análise.

Habitualmente, a avaliação dos resultados obtidos da análise de um CRM pode ser feita através de diferentes métodos:

1. Erro relativo (Er), expresso em percentagem

$$Er = \frac{X_{lab} - X_v}{X_v} \times 100 \quad (3.13)$$

onde X_{lab} é o valor obtido experimentalmente (ou média de valores obtidos) e X_v , o valor aceite como verdadeiro, por exemplo, o valor certificado do CRM.

Um erro relativo médio exprime a componente de erros sistemáticos. Os laboratórios devem definir qual o grau de exigência em termos de erro médio relativo do método em estudo (por exemplo 5 % ou 10%). Em geral o erro relativo deverá ser $\leq 10\%$.

2. Testes de hipóteses (teste t)

Estes testes verificam a existência de erros sistemáticos, através da aplicação da equação seguinte:

$$t = \frac{(X_{lab} - X_v) \cdot \sqrt{N}}{s_{xlab}} \quad (3.14)$$

Em que s_{xlab} é o desvio-padrão associado à média dos valores medidos pelo laboratório.

^{3.2} Mensuranda é definida no VIM (3.1) como a grandeza que se pretende medir.

O valor t (em módulo) é comparado com o valor t tabelado (t_{tab}) para um nível de confiança de 95% e $N-1$ graus de liberdade. Se $|t| \geq t_{\text{tab}}$ não há evidência estatística de erros sistemáticos e o ensaio é satisfatório; se $|t| > t_{\text{tab}}$ há evidência estatística de erros sistemáticos e o ensaio é não satisfatório.

3. Factor de desempenho Z (“Z-score”)

Uma alternativa ao cálculo do erro de medição é o cálculo da pontuação “Z-score”.

O “Z-score” é um factor que avalia o desempenho de um laboratório. Este factor de desempenho Z , permite verificar se o valor obtido no laboratório é satisfatório por comparação com o valor aceite convencionalmente como verdadeiro, considerando uma unidade de desvio de referência, s .

Para determinar o “Z-score”, utiliza-se a seguinte fórmula:

$$Z = \frac{(X_{\text{lab}} - X_v)}{s} \quad (3.15)$$

em que, s , é a unidade de desvio.

A avaliação do resultado obtido é efectuada de acordo com a seguinte escala de avaliação:

Se $|Z| \leq 2$, considera-se o resultado satisfatório, se $2 < |Z| \leq 3$, o resultado é questionável mas aceite, e se $|Z| > 3$, considera-se o resultado incorrecto (ISO/IEC 43-1:1997) [49].

4. Erro normalizado, En

Quando se pretende igualmente avaliar a qualidade das estimativas da incerteza das medições calcula-se o erro normalizado, En . Este valor é determinado a partir das incertezas do resultado obtido do laboratório (U_{lab}) e a incerteza associada ao valor verdadeiro (U_v).

$$En = \frac{(X_{\text{lab}} - X_v)}{\sqrt{U_{\text{lab}}^2 + U_v^2}} \quad (3.16)$$

Se $En \leq 1$ significa que a incerteza do laboratório (U_{lab}) não está subestimada.

3.4.5.2. Ensaio Interlaboratoriais

Existem principalmente dois tipos de Ensaio Interlaboratoriais, o Ensaio Interlaboratorial de Aptidão e Ensaio Interlaboratorial de Normalização.

Os Ensaio Interlaboratoriais de Aptidão destinam-se a avaliar o desempenho dos laboratórios participantes e funciona como condição para a acreditação do laboratório. Neste tipo de ensaio os participantes podem usar o método que praticam habitualmente. Os Ensaio Interlaboratoriais de Normalização, destinam-se a estudar características de um método de análise, nomeadamente a sua reprodutibilidade e repetibilidade. Nestes ensaios a utilização é exclusiva do método em causa.

A participação em Ensaios Interlaboratoriais é uma forma de avaliar a competência de um laboratório. Os resultados são avaliados através do cálculo do factor de desempenho Z ou “Z-score” e através do erro normalizado, En, equações (3.15 e 3.16).

Os resultados obtidos pelo laboratório nos ensaios interlaboratoriais em que se participa deverão ser analisados, e subsequentemente realizado um plano de acções correctivas, sempre que forem observados desvios significativos.

Além da normalização de métodos e avaliação de aptidão de laboratórios, os ensaios interlaboratoriais podem ter como objectivo caracterizar CRM e a auto-avaliação do desempenho do laboratório, para um determinado item de ensaio (ex. ensaio às cegas, onde uma amostra não identificada como proveniente de um ensaio de aptidão é analisada).

Para garantir a qualidade dos ensaios, o laboratório deve participar em ensaios de aptidão.

3.4.5.3. *Testes comparativos*

Estes testes consistem na comparação dos resultados obtidos a partir desse método com os resultados obtidos por um método tomado como referência.

O principal objectivo deste tipo de ensaio comparativo é avaliar a exactidão do método interno relativamente ao de referência.

Existem várias técnicas para comparar os métodos, nomeadamente:

1. Teste t das médias (aplicável quando se pretende comparar dois métodos sobre a mesma amostra);
2. Teste t das diferenças para amostras emparelhadas (aplicável quando se pretende comparar dois métodos sobre amostras iguais ou similares na mesma gama de concentração);
3. Teste da regressão linear entre dois métodos de ensaio (aplicável quando se pretende comparar dois métodos em gamas mais alargadas de concentração ou quando se deseja validar um método em toda a sua gama de trabalho).

3.5. Incerteza de Medição

3.5.1. Introdução

A expressão da medida de incerteza é essencial, quando os procedimentos e/ou resultados de ensaio, são comparados com outros ou com determinadas especificações.

Digamos que uma medição só é considerada objectiva se acompanhada por uma medida da sua qualidade.

Sem o conhecimento da medida de incerteza é impossível, para os utilizadores, de um dado resultado analítico, estabelecerem um grau de confiança e garantir comparabilidade entre diferentes medidas de um mesmo parâmetro. Todo o trabalho de laboratório desenvolvido pelos analistas seria inútil se não existisse comparabilidade e rastreabilidade, entre as medidas de um sistema.

Incerteza é definida no VIM [36] como um: “parâmetro não-negativo que caracteriza a dispersão dos valores da grandeza que são atribuídos à mensuranda a partir das informações

usadas”. A incerteza pode ser um desvio padrão (ou um seu múltiplo) ou um intervalo de confiança (EURACHEM/CITAC, 2000) [31].

Na prática, a medida da incerteza é definida pelo intervalo em redor da mensuranda, que contém com elevada probabilidade o valor verdadeiro. Na realidade, o valor verdadeiro é sempre desconhecido, mas quando estimado e aceite convencionalmente como valor de referência, este passa a actuar como ponto de referência para a estimativa da incerteza e erro. Assim, a incerteza de medição deve, portanto, ter em conta todo o tipo de erros associados à medição.

É importante distinguir entre erro e incerteza.

O erro é definido como a diferença entre um resultado individual e o valor verdadeiro da mensuranda (é um valor único positivo ou negativo), e engloba uma componente aleatória e sistemática. Do mesmo modo que o valor verdadeiro nunca é totalmente conhecido, o erro ao ser função do valor verdadeiro, também nunca é completamente conhecido.

Os erros associados às análises quantitativas dividem-se em grosseiros, aleatórios e sistemáticos.

Os erros grosseiros são tipicamente gerados por falhas óbvias do procedimento analíticos, como, falha humana, mau funcionamento de equipamentos, derrame de solução. Erros deste tipo invalidam uma medição. Normalmente este tipo de erros são fáceis de identificar e não são considerados na estimativa da incerteza de medição. (EURACHEM/CITAC, 2000) [31].

O erro aleatório é normalmente gerado por variações imprevisíveis de grandezas que influenciam no resultado de medição. Estes erros afectam a precisão do ensaio e são responsáveis pela dispersão dos resultados do ensaio à volta da média dos mesmos.

Os erros aleatórios não podem ser eliminados, mas podem ser reduzidos, pelo aumento do número de medições replicadas e apresentação da média das medições.

O erro sistemático é definido como um componente de erro que, no decorrer de um número de análises da mesma mensuranda, permanece constante ou varia de uma forma previsível. Estes erros afectam a exactidão, provocam um desvio entre a média das medições e o valor convencionalizado como verdadeiro. No entanto, estes erros podem ser reduzidos ou eliminados tendo em atenção à escolha do procedimento analítico e do equipamento. Caso seja conhecido o erro sistemático, este pode ser corrigido na medição final.

Para melhor ilustrar o que foi referido apresenta-se seguidamente a figura abaixo:

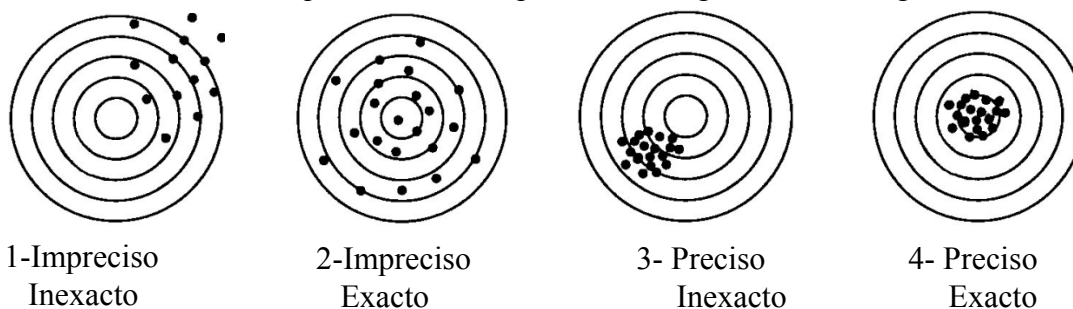


Figura 3.2 – Distinção entre Precisão e Exactidão (Guia Relacre 3, 1996) [27].

Em termos de erros, podemos distinguir na Figura 3.2 os diferentes tipos, ou seja, em (1) temos um Erro Aleatório (EA) e um Erro Sistemático (ES) elevado, em (2) temos EA elevado e ES baixo, em (3), EA é baixo e ES é elevado e em (4) temos EA e ES baixo.

Em condições ideais, um método analítico deve ser exacto. No caso da Fig. 3.2 (1), ou seja, impreciso com grandes erros sistemáticos, a realização de uma pequena quantidade de ensaios replicados pode induzir a erros apreciáveis. Um método preciso (como o 3) pode ser convertido em exacto caso seja possível corrigir o erro sistemático.

Assim, a incerteza de medição deve incluir a incerteza resultante dos erros aleatórios e dos erros sistemáticos da medição, de forma a maximizar, com grande probabilidade, o módulo do erro de medição, na medida em que, a incerteza é um valor positivo.

3.5.2. Procedimentos da Avaliação da Incerteza

Na figura 3.3 resume-se em diagrama as etapas que precisam ser executadas para se obter uma estimativa da incerteza associada ao resultado de uma medição.

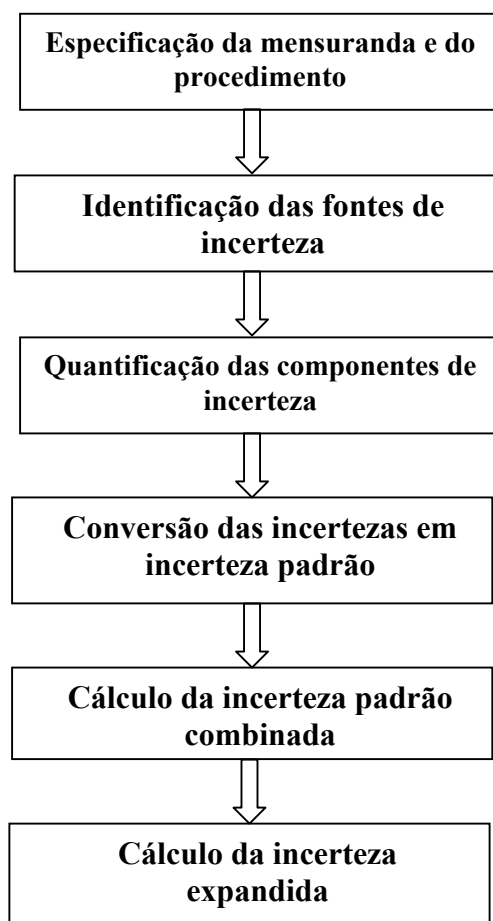


Figura 3.3 – Etapas para a quantificação de incertezas, de acordo com o guia da EURACHEM/CITAC [31].

As metodologias/abordagens mais usadas, no cálculo da incerteza em ensaios químicos, são (OGC007, IPAC 2007) [25]:

- 1- abordagem “passo a passo” ou “componente a componente”(bottom up);
- 2- abordagem baseada em informação interlaboratorial;

- 3- abordagem baseada em dados da validação e/ou controlo da qualidade do método analítico recolhidos em ambiente intralaboratorial.

Todas as abordagens usadas para a estimativa da incerteza têm em comum as etapas referidas acima e estas são consistentes com os requisitos do Guia da ISO (GUM, 2008) [30].

Paralelamente à abordagem “componente a componente” que é a base de qualquer avaliação de medida de incerteza, surgiram outras abordagens que facilitam o cálculo de incertezas, e que foram primeiramente referenciadas em artigos de revistas científicas e no guia da EURACHEM/CITAC [31].

As abordagens implicam que se evidencie que as condições em que decorreram os estudos (ex: tipo de matriz, gama de trabalho) se aplicam e/ou adequam à amostra presentemente em estudo. Qualquer uma das alternativas à abordagem “passo a passo” apresenta a vantagem de permitir, aos laboratórios, calcularem as incertezas sem um esforço adicional elevado.

A existência de documentos como o guia da EURACHEM/CITAC [31], e o guia EA 4/16 da *European Accreditation* [53], que têm como intuito esclarecer e harmonizar as metodologias para a avaliação de incertezas, são uma evidência de que os laboratórios não estão sozinhos, e que há um esforço por parte de entidades empenhadas na garantia da qualidade dos resultados, em facilitar a implementação destes conceitos nos laboratórios.

Os guias referidos recomendam que, não se efectue um esforço desproporcional para avaliar as incertezas da medição, e que se utilize os dados de desempenho do método, obtidos aquando da validação do mesmo e/ou os de controlo de qualidade. A escolha da metodologia para avaliação de incertezas é, portanto, condicionada pela informação disponível.

Caso se verifique que a informação disponível, não inclui todas as fontes de incerteza identificadas, deve planear-se uma forma de obter a informação em falta, nomeadamente, recorrer à literatura disponível, certificados, especificações do equipamento, ou planear experiências para obter a informação necessária. Na prática, uma abordagem combinada, entre as fontes de incerteza individuais e a contribuição combinada de todas ou algumas fontes de incerteza é o mais conveniente, e utilizado.

Neste trabalho a avaliação da incerteza de medição é realizada através da abordagem “passo a passo” cuja principal vantagem é permitir estimar a contribuição relativa das diferentes fontes de incerteza, possibilitando deste modo que se actue sobre aquelas que mais afectam o resultado. No entanto, os pressupostos envolvidos na aplicação desta abordagem devem ser testados, de forma a garantir que o resultado final de incerteza encontrado seja credível. Contudo, por vezes, em métodos analíticos muito complexos, este tipo de abordagem torna difícil a completa caracterização de todas as fontes de incerteza envolvidas colocando em causa o resultado final de incerteza encontrado.

Devido a esta abordagem ser complexa e morosa, a abordagem baseada em dados de validação e/ou controlo da qualidade é normalmente preferencial, na medida em que é de fácil aplicação, mesmo em processos analíticos complexos.

De acordo com a metodologia “passo a passo”, as etapas envolvidas na avaliação de incertezas, são abordadas de forma pormenorizada nos subtítulos seguintes.

3.5.2.1. Especificação da Mensuranda

A especificação da mensuranda requer uma indicação clara e inequívoca do que está a ser medido e estabelece a expressão quantitativa que relaciona o valor da mensuranda com as variáveis de entrada, ou seja, todos os parâmetros dos quais depende.

A mensuranda (y) deve ser expressa por uma equação matemática que a relacione a com as grandezas de entrada consideradas relevantes, não correlacionadas (x).

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_N) \quad (3.17)$$

Na especificação da mensuranda, (y), deve-se identificar o item ensaiado (ex: amostra de 1 L ou tanque de 100 000 L), o analito, a matriz, as condições de medição e a necessidade de se usarem factores de correcção tendo em consideração o método de ensaio. Principalmente, em métodos analíticos mais complexos é também recomendável, que se efectue um diagrama de “causa-efeito” dos vários passos analíticos envolvidos.

3.5.2.2. Identificação das fontes de Incerteza

A forma convencional de identificação das fontes de incerteza é através da elaboração de uma extensiva lista de fontes significativas de incerteza. Nesta etapa, não é necessária a preocupação com a quantificação das componentes individuais. Uma boa estimativa pode ser feita centralizando os esforços nas contribuições maiores para a incerteza global.

A identificação destas fontes é um dos passos de maior complexidade na estimativa da incerteza, pelo que a representação através de um diagrama de causa-efeito, também denominado de diagrama de Ishikawa ou “espinha de peixe”, é muito importante na percepção das fontes que influenciam a incerteza final de um resultado.

Neste diagrama indicam-se todas as fontes de incerteza, bem como a relação entre si e a forma como influenciam a incerteza do resultado. A representação do diagrama de causa-efeito também evita que as mesmas fontes de incerteza sejam quantificadas mais do que uma vez, permitindo o agrupamento de algumas delas.

As fontes de incerteza podem ser originadas por erros sistemáticos ou aleatórios e ser função de diversos factores, designadamente, a amostragem, as condições de acondicionamento, armazenamento, efeitos de matriz e interferentes, efeitos dos instrumentos, pureza dos reagentes, correcção de branco, condições ambientais, equipamento de massa e volumétrico, processamento de dados, factores humanos, etc. (EURACHEM/CITAC, 2000) [31].

3.5.2.3. Quantificação das componentes de Incerteza

A metodologia utilizada para a quantificação de incertezas depende da possibilidade de avaliar a incerteza das componentes individuais, da realização de estudos de validação interna, da participação em ensaios interlaboratoriais, da utilização de materiais de

referência certificados, das características intrínsecas ao método (métodos racionais^{3.3}, empíricos^{3.4} e ad-hoc^{3.5}) e da experiência do analista.

Existem duas formas de quantificar as fontes de incerteza (EURACHEM/CITAC, 2000) [31].

1- Tipo A- é baseada no tratamento estatístico de dados experimentais, nomeadamente pelo cálculo da média estatística de séries de observações repetidas.

2- Tipo B- incerteza estimada através de juízos profissionais baseado na informação disponível sobre a sua variabilidade. Informação esta que pode provir de diversas fontes, como, por exemplo, em outros resultados ou dados anteriores, experiência ou conhecimento geral do comportamento ou propriedades de instrumentos e materiais, especificação de reagentes, materiais ou equipamentos, dados produzidos através de certificados de medição e calibração ou através de dados de referência retirados da bibliografia [25,31].

3.5.2.4. Cálculo da Incerteza combinada

3.5.2.4.1. Incertezas padrão

Todas as contribuições de incerteza de um resultado x_i devem ser expressas como incertezas padrão, $u(x_i)$, ou seja, desvio padrão, antes de serem combinadas.

Para a incerteza do tipo A, efectua-se as determinações da: *média aritmética* (Eq.3.18) e do *desvio padrão* de uma amostra de n resultados (Eq. 3.19) e o *erro padrão da média* ou *incerteza padrão* (Eq.3.20), considerando que os resultados seguem uma distribuição normal.

Representam-se seguidamente as três equações referidas:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1} x_i}{n} \quad (3.18)$$

$$s = \frac{\sqrt{\sum_{i=1} (x_i - \bar{x})^2}}{n-1} \quad (3.19)$$

$$u_{\bar{x}} = s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (3.20)$$

Quando se estima a incerteza a partir de uma avaliação do Tipo B, a incerteza pode encontrar-se expressa de diferentes formas, e nem sempre está sob a forma de incerteza padrão, ou seja, desvio padrão. Nestes casos, deve ser convertida antes de ser combinada

^{3.3} Métodos racionais - Medições destinadas a produzir resultados que são independentes do método utilizado.

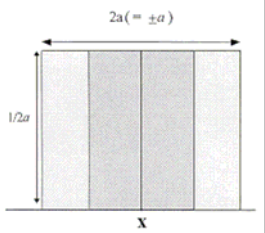
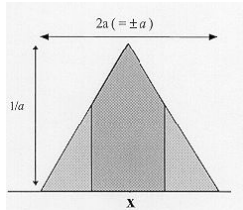
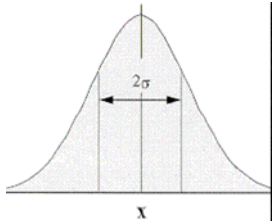
^{3.4} Métodos empíricos- Em que os resultados são relatados sem correcção de qualquer tendência intrínseca ao método.

^{3.5} Métodos ad – hoc - baseados em métodos de referência, ou em métodos internos bem estabelecidos, que não justificam estudos de validação.

com outras componentes de incerteza. A quantificação da incerteza padrão do tipo B exige prática, experiência e vários conhecimentos.

Assim podemos distinguir as principais distribuições, que devem ser usadas de acordo com as circunstâncias, conforme se identificam no quadro seguinte:

Tabela 3.1 – Tipos de distribuição e sua aplicação relativamente à avaliação da incerteza do tipo B (EURACHEM/CITAC, 2000) [31]

Distribuição	Incerteza	Formato
<p>Rectangular</p> <p>Quando um certificado ou outra especificação define limites de $\pm a$ sem especificar o nível de confiança.</p>	$u(x) = \frac{a}{\sqrt{3}}$ <p>(3.21)</p>	
<p>Triangular</p> <p>Quando os limites do valor esperado são fornecidos sem um nível de confiança e não existe razão para suspeitar que valores extremos sejam prováveis.</p>	$u(x) = \frac{a}{\sqrt{6}}$ <p>(3.22)</p>	
<p>Normal</p> <p>Quando são fornecidos os níveis de significância e se assume que a distribuição é normal.</p> <p>U, corresponde à Incerteza Expandida. e k= factor de expansão (1,96 para 95% de grau de confiança) a corresponde aos limites fornecidos</p>	$u(x) = \frac{U}{k}$ <p>(3.23)</p>	

Deve-se reconhecer que as avaliações do Tipo B são tão válidas como as do Tipo A, especialmente, em situações onde as últimas se baseiam em números de observações comparativamente pequenos [91].

3.5.2.4.2. Incerteza padrão combinada

A próxima etapa, da avaliação da incerteza é converter as medidas quantitativas da incerteza em incerteza padrão e calcular a incerteza padrão combinada.

Na determinação da incerteza combinada, habitualmente desprezam-se fontes de incerteza que tenham uma dimensão inferior a 1/5 da fonte de incerteza mais elevada, caso estas não existam em número significativo.

A incerteza padrão combinada $u_c(y)$ de um valor de medição y e a incerteza das variáveis independentes, $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ das quais depende, é estimada pela equação seguinte:

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1,n} \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \times u(x_i)^2} \quad (3.24)$$

Na equação anterior a derivada parcial $(\partial f / \partial x_i)$ denomina-se frequentemente por coeficiente de sensibilidade associado às grandezas de entrada x_i , e é representado frequentemente na expressão básica da estimativa de incerteza padrão como c_i .

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1,n} c_i^2 \times u(x_i)^2} \quad (3.25)$$

Quando as variáveis não são independentes, a relação é mais complexa e é representada pela seguinte equação:

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1,n} c_i^2 \times u(x_i)^2 + \sum_{\substack{i,k=1,n \\ i \neq k}} c_i \times c_k \times u(x_i, x_k)} \quad (3.26)$$

onde $u(x_i, x_k)$ representa a covariância entre x_i e x_k e restantes notações têm o mesmo significado que a equação 3.25.

Habitualmente são considerados casos particulares da conversão de incertezas para facilitar o cálculo da incerteza combinada.

Para os casos em que o cálculo da mensuranda envolve apenas a adição e/ou subtração das variáveis de entrada, por ex. $y = (p+q-r+...)$ a incerteza padrão combinada é dada pela equação seguinte:

$$u_c(y) = \sqrt{u(p)^2 + u(q)^2 + ...} \quad (3.27)$$

Quando o cálculo da mensuranda envolve a multiplicação e/ou divisão das variáveis de entrada ($y = p \times q / r$), a incerteza padrão combinada $u_c(y)$, é dada pela seguinte equação:

$$u_c(y) = y \times \sqrt{\left(\frac{u(p)}{p} \right)^2 + \left(\frac{u(q)}{q} \right)^2 + ...} \quad (3.28)$$

3.5.2.4.3. Incerteza expandida

A incerteza da medição expandida, U , é obtida mediante a multiplicação da incerteza padrão, $u(y)$, por um factor de expansão k , normalmente situado entre 2 e 3, dependendo do nível de confiança pretendido (95% ou 99%).

$$U = k \times u_{c(y)} \quad (3.29)$$

Normalmente utiliza-se um factor de expansão igual a 2 ($k=2$) para converter uma incerteza padrão combinada numa incerteza expandida combinada, para uma distribuição normal com um nível de confiança de aproximadamente 95%.

3.5.2.4.4. *Expressão dos resultados e sua incerteza*

A informação necessária para apresentar um resultado de uma medição depende da finalidade da sua utilização.

Considera-se preferível apresentar informação em excesso em vez de por defeito.

Qualquer que seja a forma como a informação analítica se encontra disponível, quer em relatório, quer em registo laboratorial, a apresentação do resultado com incerteza, deve incluir a seguinte informação:

- Descrição dos procedimentos de forma a calcular o resultado da medição incluindo a sua incerteza a partir de observações experimentais e outros dados;
- Valores e fontes de todas as correcções e constantes usadas na determinação da incerteza;
- Listagem de todos as componentes de incerteza incluindo a forma como foram avaliadas.

É importante que os dados e as análises sejam apresentados de forma a permitir que o cálculo do resultado possa ser repetido.

- Resultado com incerteza padrão combinada

Recomenda-se a seguinte regra, quando o resultado x (unidades) é apresentado juntamente com a sua incerteza padrão combinada u_c :

“(Resultado): x (unidades) [com uma] incerteza padrão u_c (unidades) [onde a incerteza padrão é definida no “Vocabulário Internacional de Metrologia- Conceitos básicos e gerais e termos associados (VIM, 3rd Ed., 2008)” e corresponde a um desvio padrão]”.

O uso do símbolo “ \pm ” não é recomendado usar-se, quando se apresenta uma incerteza padrão, uma vez que este é associado a altos níveis de confiança.

- Resultado com incerteza expandida

Quando o resultado x (unidades) é apresentado juntamente com a incerteza expandida U , calculada utilizando-se um factor de cobertura $k=2$, recomenda-se a seguinte regra de apresentação de resultados:

“(Resultado): $(x \pm U)$ (unidades)

[onde] a incerteza apresentada é [uma incerteza expandida, conforme definido no “Vocabulário Internacional de Metrologia- Conceitos básicos e gerais e termos associados

(VIM), 3rd Ed., 2008” calculada através de um factor de expansão de 2 [que produz um nível de confiança de aproximadamente 95%].

Em ambas as regras de apresentação dos resultados, os termos entre parêntesis rectos [] podem ser omitidos ou abreviados, caso a informação contida seja apresentada noutro ponto. O resultado da medição com incerteza não deve ser apresentado com um número excessivo de algarismos significativos. Quando se apresenta o resultado com uma incerteza padrão u ou uma incerteza expandida, U , recomenda-se que a incerteza seja apresentada com 2 algarismos significativos e a melhor estimativa da mensuranda (valor médio do intervalo de confiança) com um número de casas decimais iguais à da incerteza apresentada (EURACHEM/CITAC, 2000) [31].

Na maior parte dos casos o arredondamento do resultado final deve ser definido considerando o objectivo do mesmo, não devendo favorecer o resultado nem para mais nem para menos. Habitualmente, quando a primeira casa decimal a arredondar tem o valor de 5, mantêm-se a casa decimal seguinte se esta for par ou arredonda-se para o par seguinte caso seja ímpar, i.e., o resultado termina sempre com um número par. Desta forma elimina-se a tendência de se arredondar numa única direcção.

3.5.2.4.5. Interpretação dos resultados com incerteza

Com a finalidade de verificar se os limites de uma especificação ou legislativos são cumpridos, é necessário definir qual o grau de confiança, que se pretende fornecer a um resultado analítico.

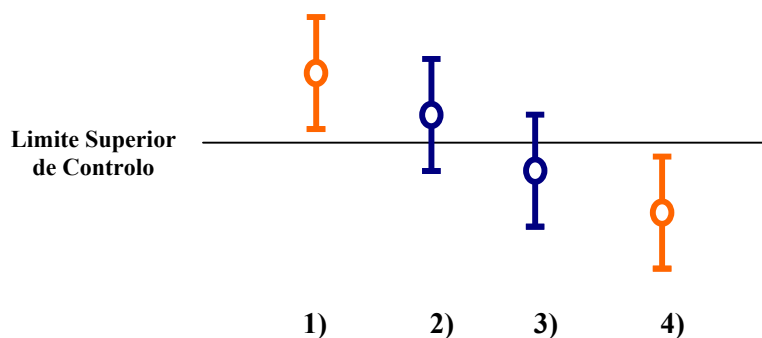


Figura 3.4 – Incerteza e Limites de Controlo.

De acordo com a Figura 3.4 o resultado 1) e a incerteza expandida (U) excedem o limite de referência, o resultado 2) excede o valor limite, mas por uma quantidade inferior à U , o resultado 3) é inferior ao limite, mas por uma quantidade inferior à U , e finalmente o resultado 4) e a U são menores do que o valor limite. Portanto, o caso, 1) é um exemplo evidente de não-conformidade, e o caso 4) é normalmente interpretado como conforme, considerando um limite máximo e o inverso perante um limite mínimo. Estatisticamente, relativamente aos casos 2) e 3), a comparação entre o resultado e o limite de referência é inconclusiva, ou seja, não se pode concluir com exactidão se são ou não conformes. Estes resultados, 2) e 3) podem ser ultrapassados quando se melhora o desempenho analítico.

Dependendo da finalidade a que se destinam, deve-se efectuar um estudo mais exaustivo destes resultados. Algumas especificações e legislações sugerem como se deve proceder nos casos 2) e 3).

3.5.3. Quantificação da incerteza associada a etapas unitárias

Nesta alínea apresenta-se a forma de quantificação de algumas componentes de incerteza referentes às seguintes operações unitárias, ou fontes de incerteza: pesagem, pureza dos reagentes, massa molar e medições volumétricas.

3.5.3.1. Incerteza associada a uma pesagem

Dado que as pesagens são as operações analíticas mais frequentes, efectuar a quantificação da incerteza associada a esta operação torna-se pertinente.

Uma das formas de minimizar a incerteza associada a esta operação será cumprir as regras de manutenção das balanças analíticas, nomeadamente, relativamente à selecção da sua localização, às condições ambientais a que estas estão sujeitas e associado a isso, cumprir as boas práticas do laboratório (“Good Laboratory Practice”- GLP) aquando da realização do procedimento de pesagem.

As fontes de incerteza associadas a uma pesagem são a calibração da balança, estimada pelo desvio padrão de pesagens sucessivas u_{Bal}^{Calib} , e a repetibilidade da balança u_{Bal}^{Rep} .

A incerteza u_{Bal}^{Rep} é resultante da incerteza associada à sensibilidade e linearidade da resposta da balança. Normalmente retira-se esta informação do certificado de calibração da balança. A equação seguinte combina estas fontes de incerteza das operações.

$$u_m = \sqrt{(u_{Bal}^{Calib})^2 + (u_{Bal}^{Rep})^2} \quad (3.30)$$

A equação 3.30 representa a quantificação da incerteza, u_m , associada a uma massa, m, pesada por diferença [m= (massa bruta) – (massa da tara)]. As incertezas associadas à calibração e à repetibilidade são quantificadas duas vezes, devido ao facto das duas medições de massa serem independentes relativamente a estas fontes de incerteza.

$$u_m = \sqrt{2 \times (u_{Bal}^{Calib})^2 + 2 \times (u_{Bal}^{Rep})^2} \quad (3.31)$$

A equação 3.32 representa o cálculo de u_m quando u_{Bal}^{Calib} é estimada por excesso, de forma pragmática pelo erro máximo de indicação da balança, que corresponde ao Erro Máximo Admissível da balança (EMA), que é usado na avaliação do certificado de calibração da balança. Considerando-se uma distribuição rectangular uniforme associada ao EMA.

$$u_m = \sqrt{2 \times \left(\frac{EMA}{\sqrt{3}} \right)^2 + 2 \times (u_{Bal}^{Rep})^2} \quad (3.32)$$

O cálculo de u_{Bal}^{Calib} recorrendo ao conceito de EMA evita a constante actualização desta fonte de incerteza.

3.5.3.2. Incerteza associada à pureza de um reagente

A incerteza associada à pureza de um composto, obtêm-se a partir das indicações do fabricante.

Considera-se que a incerteza associada à tolerância especificada do reagente assume uma distribuição rectangular.

$$u_m^{Re\ ag.} = \frac{Tol_{Re\ agente}}{\sqrt{3}} \quad (3.33)$$

3.5.3.3. Incerteza associada a uma massa molar

A mole é uma das sete unidades base do Sistema Internacional de Unidades (SI), sendo uma unidade da grandeza fundamental *quantidade de matéria*.

Definindo-se da seguinte forma: “A mole é a quantidade de matéria de um sistema que contém tantas entidades elementares quantos são os átomos contidos em 0,012 quilograma de carbono 12; seu símbolo é ‘mol’”. Quando se utiliza o *mol*, as entidades elementares devem ser especificadas, podendo ser átomos, moléculas, iões, electrões, outras partículas ou agrupamentos específicos de tais partículas.” [107]

Estão publicadas as incertezas de cada elemento com base numa tabela fornecida pela IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), onde constam os pesos atómicos e as respectivas incertezas para um elevado número de elementos, a qual é publicada no “Journal of Pure and Applied Chemistry” [38]

A título de exemplo, apresenta-se a quantificação da incerteza na componente massa molar do dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$). Dado que $M(K_2Cr_2O_7) = 294,19 \text{ g.mol}^{-1}$ e que segundo a tabela de IUPAC vigente [38], o peso atómico para cada elemento é o que se resume no seguinte quadro:

Tabela 3.2 – Pesos atómicos dos elementos que constituem o dicromato de potássio.

Elemento	Peso atómico (g)	Incerteza Expandida (g)	Incerteza Padrão (g)
K	39,0983	0,0001	0,000058
Cr	51,9961	0,0006	0,00035
O	15,9994	0,0001	0,000058

É a partir da incerteza expressa IUPAC, que se determina a incerteza padrão para cada elemento, considerando-se uma distribuição rectangular (EURACHEM/CITAC, 2000) [31].

Conforme se verifica pelo quadro acima, o Potássio tem um peso atómico de: $A(K) = 39,0983(1)$, o que significa que o valor é: $39,0983 \pm 0,0001 \text{ g.mol}^{-1}$.

A incerteza padrão obtida é: $u_{A(K)} = 0,000058$, ou seja, obteve-se esta pela divisão de $U_{A(K)}$ por $\sqrt{3}$.

Para o Crómio, a incerteza padrão correspondente é $u_{A(Cr)} = 0,00035$.

Da mesma forma se calculou a incerteza padrão do Oxigénio:

$$A(O) = 15,9994 \pm 0,0001 \text{ g.mol}^{-1}.$$

Dado que a massa molecular de:

$$\begin{aligned} M(K_2Cr_2O_7) &= 2 \times A(K) + 2 \times A(Cr) + 7 \times A(O) \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow u(M_{K_2Cr_2O_7}) &= \sqrt{(2 \times u_{A(K)})^2 + (2 \times u_{A(Cr)})^2 + (7 \times u_{A(O)})^2} \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow u(M_{K_2Cr_2O_7}) &= \sqrt{(2 \times 0,000058)^2 + (2 \times 0,00035)^2 + (7 \times 0,000058)^2} \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow u(M_{K_2Cr_2O_7}) &= 0,00082 \text{ g.mol}^{-1} \end{aligned} \quad (3.34)$$

3.5.3.4. Incerteza associada a uma medição de volume

Consideram-se três componentes de incerteza associadas a uma medição de volume:

- I. Incerteza associada à calibração do material volumétrico u_V^{Calib} , obtida através da tolerância de material volumétrico convencional, seguindo uma Distribuição Rectangular uniforme.

$$u_V^{Calib} = \frac{Tol_{Material}}{\sqrt{3}} \quad (3.35)$$

- II. Incerteza associada à repetibilidade da manipulação do material volumétrico u_V^{Rep} .
- III. Incerteza associada ao efeito de temperatura u_V^{Temp} , caso esta não seja controlada.

Esta incerteza reflecte o impacto da variação da temperatura ($\Delta T > 4^\circ\text{C}$) do laboratório na medição.

Considerando que a variação da temperatura segue uma distribuição normal, temos:

$$u_V^{Temp} = \frac{V \times \Delta T \times \alpha}{1,96} \quad (3.36)$$

Com distribuição rectangular quantifica-se a incerteza conforme a seguinte equação:

$$u_V^{Temp} = \frac{V \times \Delta T \times \alpha}{\sqrt{3}} \quad (3.37)$$

em que ΔT corresponde à variação da temperatura do laboratório, V é o volume medido e α é o coeficiente de expansão térmico do solvente. No caso da água α a 20°C é $2,07 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

A equação 3.36 representa a incerteza associada ao volume V medido com o material volumétrico, considerando que existe uma variação de temperatura superior a 4°C ($\Delta T > 4^\circ\text{C}$), relativamente ao valor de referência (normalmente de 20°C).

$$u_V = \sqrt{(u_V^{Calib})^2 + (u_V^{Rep})^2 + (u_V^{Temp})^2} \quad (3.38)$$

3.5.3.5. Incerteza associada a uma diluição de uma solução

Considerando a diluição de um volume V_i para um volume final V_f , a incerteza, u_{dil} associada ao factor de diluição $F_v = V_i/V_f$ é calculado pela seguinte relação:

A incerteza associada ao factor de diluição u_{dil} é calculada pela seguinte relação:

$$\frac{u_{dil}}{F_v} = \sqrt{\left(\frac{u_{Vi}}{V_i}\right)^2 + \left(\frac{u_{Vf}}{V_f}\right)^2} = \sqrt{\frac{(u_{Vi}^{Calib})^2 + (u_{Vf}^{Rep})^2}{V_i^2} + \frac{(u_{Vf}^{Calib})^2 + (u_{Vf}^{Rep})^2}{V_f^2}} \quad (3.39)$$

4. METODOLOGIA DE ENSAIO DO MÉTODO ANALÍTICO COD

4.1. Introdução

Este capítulo da dissertação pretende descrever o princípio do método de Carência Química de Oxigénio (“Chemical Oxygen Demand”– COD), nomeadamente o método de COD por refluxo aberto usado incluindo o seu princípio físico-químico, o procedimento analítico, os reagentes, soluções e equipamentos utilizados, bem como as condições de recolha e acondicionamento das amostras e por fim o procedimento usado para a determinação de COD em amostras provenientes dos afluentes e efluentes da ETAR de Setúbal, ou seja, entrada e saída do efluente da ETAR.

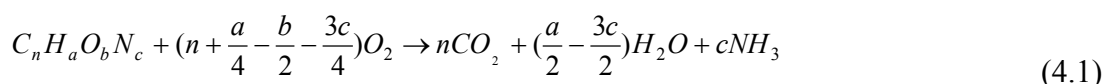
Neste capítulo são também apresentadas as investigações mais recentes realizadas sobre esta determinação incluindo métodos alternativos disponíveis.

Devido à determinação de COD ser uma forma de controlo da acção poluente das águas residuais, é necessário estudar cuidadosamente os seus procedimentos de forma a perceber e interpretar os dados obtidos, pois estas análises providenciam uma informação crucial da qualidade do efluente.

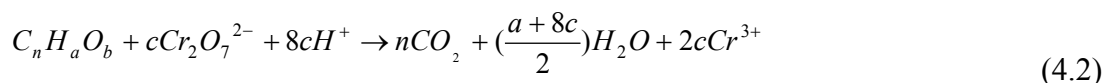
4.2. Princípios teóricos do método de COD e sua evolução histórica

4.2.1. Princípios teóricos do método

O teste de COD permite medir a quantidade de oxigénio necessária para oxidar, por via química, a matéria orgânica presente numa amostra, com formação de CO_2 e H_2O :

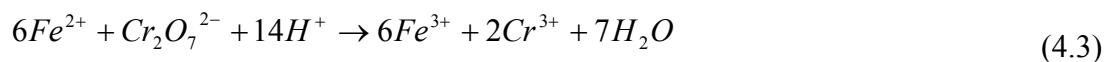


A matéria orgânica presente numa água pode ser oxidada, em meio fortemente ácido e à temperatura de ebulição, pelo dicromato de potássio, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ que é um agente oxidante forte que pode ser obtido em estado de elevada pureza. A reacção genérica envolvida é a seguinte:

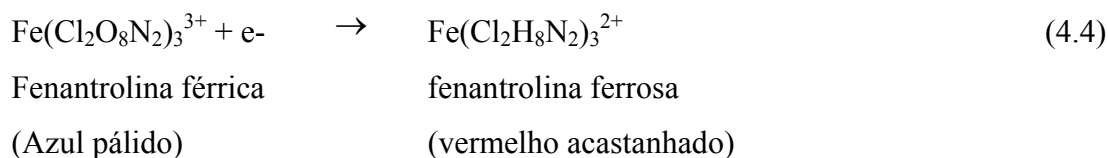


onde $c = \frac{2}{3}n + \frac{a}{6} - \frac{b}{3}$, [1]

Após a digestão, o dicromato de potássio não reduzido, remanescente, é titulado com uma solução de sulfato ferroso amoniacal, agente redutor fácil de obter no estado puro e relativamente estável em solução. A reacção de titulação é a seguinte:



O ponto de equivalência da titulação ocorre quando se dá a viragem no potencial de oxidação-redução do meio. Esta viragem é determinada por meio de um indicador de oxidação-redução, mas também o pode ser por meios potenciométricos. Neste primeiro caso, utiliza-se a ferroína, pois é um excelente indicador de quando “todo” (nunca é todo porque a reacção é equilibrada, embora bastante extensa) o dicromato é reduzido pelo ião ferroso.



4.2.2. Evolução histórica do método

Dos vários agentes oxidantes disponíveis, o dicromato de potássio foi o que obteve melhores resultados na degradação dos diferentes compostos orgânicos, relativamente, p.e., ao permanganato de potássio, KMnO_4 [63].

Os primeiros procedimentos do método de COD foram descritos por Adeney e Dawson no início do século 20 [61]. Eles foram dos primeiros a usar o dicromato na presença de ácido sulfúrico para determinar a matéria orgânica na água. Mas a maior parte dos procedimentos actuais são baseados no trabalho de Muers [62], que introduziu o uso de sulfato de prata para catalizar a oxidação de ácidos voláteis carboxílicos. Moore *et al* [63], aplicaram o método de COD na generalidade das análises de águas residuais. Até então, não têm sido efectuadas alterações significativas, a nível prático, no método convencional do dicromato de potássio. A alteração prática mais significativa foi destinada a minimizar a interferência dos cloretos [85]. No entanto, vários métodos alternativos têm vindo a surgir, existindo vários estudos em análise, no sentido de se melhorar tanto a eficácia como a eficiência da determinação de COD, tanto a nível técnico como ambiental.

4.3. Selecção do Método e Resumo do Método

A selecção do procedimento de análise é um factor crucial, pois este determina os custos de análise tanto em termos instrumental como de pessoal técnico. Mas a selecção do método também é influenciada por outras condições, nomeadamente, desempenho do método, quantidade de amostra, tempo de conservação, perigosidade química e ambiental dos reagentes e outra informação facultada pela investigação analítica do método, que dita a qualidade dos resultados.

O método utilizado neste trabalho é o de refluxo aberto quantificado por titulação visual, recorrendo à medição do dicromato não consumido na reacção de digestão.

Este processo consiste numa ebulição sob refluxo aberto, em presença de sulfato de mercúrio (II), de uma toma para ensaio com uma quantidade conhecida de dicromato de potássio e de um catalisador de prata em meio fortemente acidificado com ácido sulfúrico, durante um período de tempo especificado [22] em que uma parte do dicromato é reduzida pelas matérias oxidáveis presentes. Posteriormente, o excesso de dicromato é titulado com

uma solução titulada de sulfato de ferro (II) e amónio. Calculando-se a COD a partir da quantidade de dicromato reduzida, que é determinada em termos de oxigénio equivalente (1 mole de dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) é equivalente a 1,5 mole de oxigénio (O_2)) [22].

A oxidação é feita em meio fortemente ácido, e a quente. Como existem no meio substâncias voláteis, e há outras que se formam durante a digestão, utiliza-se um condensador de refluxo para evitar perdas.

4.4. Objectivo e campo de aplicação

É objectivo deste procedimento estabelecer um método analítico para determinar a COD em águas residuais.

O método de refluxo aberto é indicado para uma vasta gama de resíduos, nomeadamente em situações em que é desejável analisar um maior volume de amostra, contudo, este método aplica-se também a águas doces superficiais, embora com algumas limitações que advêm do limite de detecção ser muito elevado.

O método é aplicável a amostras com uma concentração de COD entre 30 mg. L^{-1} e 700 mg. L^{-1} e uma concentração de cloretos que não ultrapasse 1000 mg. L^{-1} .

Caso o valor de COD exceder os 700 mg. L^{-1} , a amostra deve ser diluída.

4.5. Vantagens e Desvantagens

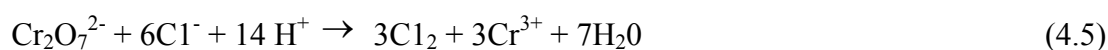
O método de refluxo aberto, tem sido e ainda continua a ser usado na análise dos efluentes, no entanto, este método tem várias desvantagens, na medida em que requer grandes quantidades de reagentes e amostra, um tempo de execução considerável (3h), tornando-se num método aborrecido (Baumann e Vaidya) [66,70]. Adicionalmente, o método efectua uma oxidação incompleta dos compostos voláteis e o consumo excessivo de químicos caros (Ag_2SO_4), corrosivos (H_2SO_4) e altamente tóxicos ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Hg(II) e Cr(VI)) e sobretudo este método é difícil de conduzir automaticamente, pois um sistema online de medição de COD seria muito útil para o controlo da poluição do afluente [74,81].

Apesar das várias tentativas de eliminar as interferências dos cloretos, e de encontrar um método amigo do ambiente, o método com Hg (II) tem sido comprovado como sendo o meio mais eficaz de eliminar ou minimizar a interferência dos cloretos na determinação do COD [66,70]. Por esta razão, o método de COD através do agente oxidante dicromato de potássio com a utilização de sulfato de mercúrio como redutor de cloretos é ainda o método de referência [57].

Apesar da sua eficácia em superar a interferência de cloretos, o Hg(II) está longe de ser um agente ideal devido à sua natureza altamente tóxica.

4.6. Interferências e Limitações

O principal problema com o método do dicromato de potássio é que este agente oxidante em condições de matrizes de ácido sulfúrico fortes oxida o ião cloreto em cloro.



A maior parte das investigações relativamente ao método de COD centra-se em eliminar a interferência dos cloretos e a produzir resultados reprodutíveis.

Este dilema foi reconciliado, pela limitação do método a amostras contendo concentrações de cloretos menores que 2000 mg.L⁻¹.

Em 1963, Dobbs e Williams [65], de forma a contornar a interferência introduziram o uso de sulfato de mercúrio(II) como um agente complexante, para diminuir a concentração dos iões cloretos livres e assim reduzir a disponibilidade dos cloretos para a reacção com o dicromato, conduzindo à formação de cloreto de mercúrio HgCl₂, que é um sal fracamente ionizável.



No entanto esta interferência é apenas reduzida e não eliminada totalmente.

Apesar deste método basear-se no facto de todos os compostos orgânicos serem oxidados pelo dicromato de potássio, em condições ácidas, existem, no entanto, algumas excepções, pois verifica-se que dos vários tipos diferentes de compostos orgânicos, os hidrocarbonetos aromáticos (tolueno, benzeno) ácido acético, e piridina são muito pouco oxidáveis, ou mesmo não oxidados, como é o caso da piridina (Moore *et al*, 1949) [63].

Também o azoto amoniacal, presente na amostra ou libertado em resultado da degradação dos compostos orgânicos azotados, não é oxidado se a concentração de cloretos no meio for significativa.

Certas substâncias orgânicas muito voláteis podem-se libertar, por evaporação antes da oxidação, daí a importância fixar estes em contacto com o agente oxidante.

Os compostos alifáticos de cadeia linear são oxidados eficazmente em presença de sulfato de prata em meio fortemente ácido.

Amostras contendo elevadas concentrações de cloreto (> 2000 mg.L⁻¹), especialmente aqueles com valores baixos de COD, podem ser afectadas por um desvio positivo relevante (Sawyer *et al*, 2003) [1]. Assim, quando o teor de cloretos exceder os 2000 mg L⁻¹ deve-se aplicar a técnica modificada [66], que consiste na determinação de COD corrigido, que se obtém subtraindo-se o valor de COD obtido (COD aparente). A determinação dos cloretos, efectua-se através da titulação do refluxo dos cloretos recolhidos, numa solução ácida de iodeto de potássio e titulados com uma solução padrão de tiosulfato de sódio.

Agentes redutores inorgânicos, tais como os nitritos, sulfuretos, Fe (II) e Mn (II) conduzem a resultados elevados.

Relativamente aos nitritos, dado que a sua concentração no efluente é baixa, esta interferência é considerada insignificante e geralmente ignorada.

No caso da concentração de nitritos atingir valores elevados, esta interferência pode ser eliminada pela adição de ácido sulfâmico, na proporção de 10 mg daquele ácido por mg de N-NO₂⁻ presentes. E neste caso deve-se adicionar a mesma quantidade de ácido sulfâmico ao ensaio em branco.

Espécies inorgânicas como Fe (II), Mn (II) e sulfuretos são quantitativamente oxidados nas condições do ensaio. Em amostras contendo quantidades apreciáveis destas espécies, podem corrigir-se os resultados obtidos através de cálculos estequiométricos baseados no conhecimento prévio da concentração das espécies interferentes [57].

4.7. Preocupação Ambiental com os resíduos resultantes

É um facto, que o método de COD seleccionado, que usa prata, crómio hexavalente, dicromato de potássio e sais de mercúrio inerentemente produz resíduos perigosos líquidos. Hoje em dia, diluir esses resíduos com água da torneira e descarregar estes para o esgoto não é uma boa prática, pois quantidades consideráveis de ácido, crómio, prata e mercúrio poderão afectar o processo de tratamento das ETAR e talvez atingir águas superficiais. De forma a dar um destino adequado a estes resíduos produzidos, estes são separados em bidões separativos, com a respectiva identificação, segundo a Lista Europeia de Resíduos - código LER: 06 04 04*4.1[9], que corresponde a resíduos contendo mercúrio. Posteriormente estes resíduos são encaminhados para entidades responsáveis pelo seu tratamento adequado.

Uma forma de reduzir, parcialmente, e a curto prazo, este problema ambiental, é utilizar o método de refluxo fechado que requer menor quantidade de amostra e reagentes (4.8.). Este procedimento irá ser implementado brevemente no laboratório. Contudo o princípio é o mesmo do método convencional de refluxo aberto.

Como os sais de mercúrio são altamente tóxicos, pois é uma substância da Lista I da Directiva 76/464/EEC [8] deverá ser desejável encontrar um meio alternativo.

4.8. Alternativas ao método

Devido às diferentes razões apontadas anteriormente, existe a necessidade de se encontrar um método alternativo de forma a eliminar as interferências de cloretos, sem necessitar de se utilizar um agente tóxico.

Como primeira alternativa ao método proposto neste trabalho temos o método de refluxo fechado (SMEWW 5520 C e D) [57], que tem uma sensibilidade comparável, e em que as condições de digestão são idênticas. Este método é mais económico na utilização de reagentes metálicos e produz pequenas quantidades de resíduos perigosos, contudo, este método requer um grande cuidado na homogeneização das amostras que contêm sólidos suspensos, para se poder garantir resultados representativos. Este método pode ser efectuado, recorrendo aos kits, que são métodos desenvolvidos por empresas comerciais, aos quais já disponibilizam os reagentes pré-doseados. No caso, p.e., da empresa HACH, este método é aprovado pela EPA, seguindo o método EPA 410.3 [107] Tanto no método de Kits como pelo método SMEWW 5520 D [57], a quantificação de COD é efectuada por determinação espectrofotométrica dos iões Cr^{3+} . Uma das vantagens dos métodos pré-doseados é a sua facilidade de manuseamento e a quantidade reduzida de reagentes perigosos gerados. Também a utilização de tubos de digestão prontos a utilizar tem a

^{4.1} O asterisco (*) significa que são produtos considerados perigosos.

vantagem de minimizar o contacto pessoal com as soluções perigosas, aumentando assim a segurança na realização deste procedimento.

Ao nível de acreditação a utilização de métodos comerciais não é considerada como uma garantia da qualidade do método.

Nos últimos anos, tem havido um grande esforço dedicado ao desenvolvimento de novos métodos para determinar a COD, sem o recurso do Hg, simples, rápidos, com possibilidade de monitorização online e amigos do ambiente. Incluem-se, por exemplo:

1. a adição de Ag (I) e Cr (III) em vez de Hg(II), mas verificou-se que não eram satisfatórios numa série de amostras onde os cloretos tinham uma concentração considerável. Em 1984, Casseres *et al* [68] descreveram um método de tubos abertos sem mercúrio, onde utilizavam uma alta concentração de Ag^+ , através do aumento de sulfato de prata (abolição do sulfato de mercúrio), na solução catalítica ácido sulfúrico-sulfato de prata de 1% para 8% (m/v). Alternativamente o sulfato de prata pode se adicionado à amostra antes da adição dos reagentes dicromato de potássio e ácido sulfúrico. Este método pode ser aplicado tanto a amostras com concentrações de Cl^- até 2000 mg.L^{-1} como a amostras que cumpram com uma razão de Cl^- :COD menor ou igual a 5:1.

Para se garantir uma completa oxidação dos compostos orgânicos a concentração de ácido sulfúrico é normalmente mantida a mais alta possível. Este aumento de concentração aumenta o ponto de ebulição e consequentemente a eficiência de oxidação do ácido crómico. Contudo nestas condições, a interferência dos cloretos aumenta (Geerdink, R.. *et al*, 2009) [82].

2. sistemas de digestão por Microondas em vaso fechado, é uma técnica alternativa à digestão convencional. Esta efectua uma rápida digestão da amostra, acelerando a reacção de oxidação da matéria orgânica, e reduzindo assim o tempo de digestão das amostras, assim como requer um menor volume de reagentes [86]. No entanto, esta análise continua a usar o dicromato de potássio, uma titulação aborrecida, e impossibilita o controlo do teste via online. Além de que é mais dispendiosa e com grande consumo de energia.
3. a digestão assistida por ultra-som (Canals, *et al*, 2002) [75], a polarografia de varrimento único (Dan, D. *et al*, 2000) [76] a espectrometria de absorção atómica (Cuestra, A, *et al*, 1998) [77]. Contudo estes métodos apresentam as mesmas desvantagens que as apresentadas no ponto 2.
4. em 2009, René B. Geerdink, *et al* [83] propuseram um método alternativo sem Hg, em que o procedimento consiste em reduzir a temperatura de digestão de 148°C para 120°C, reduzindo desta forma largamente a interferência de cloretos. Este estudo demonstrou que existe uma diminuição da interferência dos cloretos, providenciada pelos iões de prata livres que estão presentes para manter uma alta eficiência de oxidação. Este estudo revelou resultados idênticos ao método convencional. Concluiu que o parâmetro mais importante é a razão Ag^+/Cl^- , em que é necessário garantir uma razão molar acima de 1,7.

5. Análise por Injecção em Fluxo - “FIA” - métodos fotoelectroquímicos implementados em sistemas de fluxo contínuo, que consistem na utilização de eléctrodos de oxigénio. Estes métodos podem ser electrocatalíticos ou fotocatalíticos.

a. Relativamente ao método electrocatalítico implementado em fluxo contínuo, este tem apresentado muitas vantagens relativamente ao método de COD convencional, tais como, uma maior rapidez da análise, objectividade na aquisição do sinal analítico, facilidade para ser incorporado num sistema de monitorização de análises on-line. No entanto, a fiabilidade destes métodos ainda está longe de estar em condições de uso na prática, devendo-se principalmente, este facto, ao método de oxidação electrolítica ser incapaz de oxidar um largo espectro de compostos orgânicos indiscriminadamente.

b.1) A proposta da oxidação fotocatalítica, utiliza partículas de TiO_2 como fotocatalisador em substituição do tradicional agente oxidante Cr (VI). A degradação fotocatalítica é mais promissora do que o método de degradação electrolítica devido ao poder de oxidação forte das partículas de TiO_2 iluminadas com radiação U.V. Este método alternativo, é amigo do ambiente, devido às vantagens do TiO_2 , que são, ser quimicamente estável e não tóxico, permitir uma gama de detecção linear muito restrita (devido ao limite de oxigénio dissolvido na água). Desta forma pode-se efectuar o método de COD de forma simples, rápida e sem recurso a poluentes secundários, considerando que o uso da fonte de luz U.V. tem o dispositivo para determinar COD mais complexo. (YU, H. *et al*, 2009) [82].

No entanto, este método ainda tem vários problemas, que inclui: baixa degradação de fracção orgânica, a qual é devida ao tempo de análise ser rápido. Baixa sensibilidade pela pequena alteração de concentração de oxigénio durante a degradação, gama de trabalho limitada, devido principalmente à baixa solubilidade do oxigénio em água e necessidade de um controlo da temperatura, pois a medição da concentração de oxigénio por um eléctrodo de oxigénio depende intensamente da temperatura. Concluindo-se assim que este método ainda terá que sofrer alterações para ser aplicado na prática (Zhao, H. *et al*, 2004) [74].

b.2) Um outro eléctrodo alternativo ao eléctrodo de oxigénio é o “Boron-dopen diamind” (BDD). Este método, também é versátil, amigo do ambiente e tem vindo a ser largamente estudado para os campos electroquímicos no tratamento de águas e análises electroquímicas. A combinação de FIA e o eléctrodo de BDD poderia promover o desenvolvimento de um sistema ambientalmente amigo, aplicável in situ, permitindo utilizar um sistema online de medição de COD. Desta forma a aplicação de um sistema FIA pode não só encurtar o tempo de análise, mas também reduzir a quantidade de reagentes usados, e melhora a reprodutibilidade dos resultados das medições. Verifica-se também neste método, a interferência dos cloretos, assim estes deverão ser removidos ou protegidos

antes da medição de COD. Só assim se poderá garantir um erro relativo entre este método e o convencional de $\pm 5,5\%$. Sendo, desta forma, um possível método promissor de aplicação na prática (YU, H. *et al*, 2009) [82].

4.9. Amostragem, Armazenamento e Conservação das Amostras

A amostra é um volume de água residual a ser analisado, que tem por finalidade fornecer informações sobre as suas características físico-químicas e biológicas.

O início do processo analítico de qualquer parâmetro inicia-se com a colheita da amostra. Para que a análise do parâmetro de COD seja bem sucedida é necessário que todos os passos que dela fazem parte sejam bem executados.

De forma a coordenar as recolhas das amostras, existe um plano de amostragem definido pelo Laboratório e que é coordenado entre o Laboratório e o Controlo de Processo, de forma a avaliar a eficiência das ETAR durante as diferentes fases de tratamento. Os pontos de recolha e a periodicidade das análises são estipulados anualmente para cada ETAR, sofrendo alguns ajustes consoante as necessidades processuais e as obrigações legais.

Relativamente ao material de colheita, é essencial garantir-se a adequada lavagem do mesmo e a correcta identificação (etiquetagem) dos frascos de recolha.

O material de vidro deve estar perfeitamente limpo e conservado ao abrigo de qualquer poeira. Além disso deve ser reservado unicamente para a determinação da COD.

Habitualmente, o Controlo de Qualidade de efluentes é realizado através de análises compostas. O Ponto 1 (afluente), conforme Figura 2.2 do capítulo II, é resultante de uma amostra composta de 6 recolhas de 830 mL, perfazendo um total de cerca de 5 L. A recolha do Ponto 9 (efluente de saída) é efectuada através de recurso a um amostrador automático, programado para recolher 24 horas de amostras simples (200 mL cada), colhidas em diferentes intervalos de tempo, normalmente em intervalos regulares entre 10 a 30 minutos.

No caso do ponto 1, no decorrer da realização da amostra composta, as várias recolhas (amostras simples) são guardadas em malas térmicas contendo placas de gelo refrigeradas, no Ponto 9 coloca-se as referidas placas no interior do amostrador, de forma a garantir a sua conservação.

Ambas as amostras chegam ao laboratório e são conservadas, preferencialmente em frascos de vidro, ou em recipientes individuais de plástico de polietileno, e no caso de não ser possível executar de imediato a análise, as mesmas são preservadas com ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado a $\text{pH} \leq 2$ e refrigeradas no frigorífico entre $4 \pm 2^\circ\text{C}$, durante um limite máximo de conservação de 28 dias. Outra forma de preservar as amostras poderá ser por congelação [40].

O volume mínimo de amostra a colher para o parâmetro de COD é de 100 mL [57].

A frequência da análise para este parâmetro é semanal em termos de controlo de processo, no entanto, ao nível de exigências da Licença de Descarga, esta exige apenas que se efectue um controlo quinzenal. [4].

4.10. Reagentes

As soluções usadas para a determinação de COD (amostras e padrão) são preparadas com água Millipore. A qualidade da água produzida pelo equipamento de produção de água Millipore é do Tipo 2 [39].

4.10.1. *Ácido Sulfúrico, H_2SO_4 , 95-97% (v/v), p.a. $\rho=1,84 \text{ g.mL}^{-1}$, $M=98,09 \text{ g.mol}^{-1}$, Riedel-de Haën*

4.10.2. *Dicromato de Potássio, $K_2Cr_2O_7$, 99,5% (m/m), p.a., $M= 294,19 \text{ g.mol}^{-1}$, Panreac*

4.10.3. *Sulfato de Prata, Ag_2SO_4 , 99,5% (m/m), p.a., $M= 311,8 \text{ g.mol}^{-1}$, Riedel-de Haën*

4.10.4. *Sulfato de Mercúrio, $HgSO_4$, 99,0% (m/m), p.a., $M= 296,65 \text{ g.mol}^{-1}$ Riedel-de Haën*

4.10.5. *Sulfato de Ferro (II) e Amônio Hexahidratado, $(NH_4)_2 Fe(SO_4)_2.6 H_2O$, 99,0% - 101%(m/m), p.a. $M= 392,14 \text{ g.mol}^{-1}$, Panreac*

4.10.6. *Hidrogenoftalato de Potássio, $KC_8H_5O_4$, 99,95% -100,05% (m/m), p.a. $M=204,23 \text{ g.mol}^{-1}$, Panreac*

4.11. Soluções

4.11.1. *Solução de Ácido Sulfúrico, $c(H_2SO_4) = 4 \text{ mol.L}^{-1}$*

Adicionar lentamente 220 mL de ácido sulfúrico concentrado (4.10.1) a 500 mL água. Deixar arrefecer e diluir a 1000 mL.

4.11.2. *Solução Ácido Sulfúrico - Sulfato de Prata*

Dissolver 10 g de sulfato de prata (4.10.3) em 965 mL de ácido sulfúrico concentrado (4.10.1) e 35 mL de água. Efectuar esta diluição adicionando primeiro um pequeno volume de água (15 mL) ao sulfato de prata e posteriormente um pequeno volume de ácido. Dissolver a mistura e transferir para balão de 1000 mL. Deixar em repouso 1 ou 2 dias para dissolver, agitando de vez em quando.

4.11.3. *Solução Padrão de Referência de Dicromato de Potássio, $c(K_2Cr_2O_7)= 0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ (0,25 N), (C_1) contendo um sal de mercúrio(II).*

Secar o dicromato de potássio (4.10.2) a 105 °C durante 2 horas.

Dissolver 80 g de sulfato de mercúrio (4.10.4) em 800 mL de água. Adicionar lentamente e com precaução 100 mL de ácido sulfúrico concentrado (4.10.1). Deixar arrefecer e dissolver 11,768 g ($m_{K_2Cr_2O_7}$) de dicromato de potássio (4.10.2) com pureza de 99,5% (Pur) na solução. Diluir a 1000 mL (V_x).

Conservação: A solução é estável durante, pelo menos, um mês.

Nota 1: A solução de dicromato pode ser preparada sem adição do sal de mercúrio. Neste caso, juntar 0,4 g de sulfato de mercúrio (II) (4.10.4) à toma para ensaio antes da adição da solução de dicromato.

4.11.4. Solução de Sulfato de Ferro (II) e Amônio (FAS), $c((\text{NH}_4)_2 \text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \approx 0,12 \text{ mol.L}^{-1}$ (C_2).

Dissolver 47 g de sulfato de ferro (II) e amônio hexahidratado (4.10.5) em água. Adicionar 20 mL de ácido sulfúrico concentrado (4.10.1). Arrefecer e diluir com água até 1000 mL. Normalmente prepara-se apenas 250 mL desta solução devido a esta solução ser instável.

4.11.5. Solução Padrão de Hidrogenoftalato de Potássio

4.11.5.1. $\text{COD}=500 \text{ mg.L}^{-1}$, ($c(\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4)=2,0824 \text{ mmol.L}^{-1}$)

Secar o hidrogenoftalato de potássio (4.10.6) a 105 °C até peso constante. Após a secagem, dissolver 0,04251 g em água e diluir a 100 mL.

A solução tem um COD teórico de 500 mg.L^{-1} e é estável durante pelo menos uma semana se for conservada a cerca de 4°C.

4.11.5.2. $\text{COD}=30 \text{ mg.L}^{-1}$, ($c(\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4)=0,0125 \text{ mmol.L}^{-1}$)

Diluir a solução preparada 4.11.5.1 na proporção 3/50 mL.

4.11.6. Solução Indicadora de Ferroína

Dissolver em água 0,7 g de sulfato de ferro (II) hepta-hidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) ou 1 g de sulfato de ferro (II) e amônio hexadidratado ($(\text{NH}_4)_2 \text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Adicionar 1,5 g de 1,10-fenantrolina mono-hidratada ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e agitar até dissolução completa. Diluir para balão de 100 mL. Esta solução é estável durante vários meses se conservada ao abrigo da luz. Também pode ser adquirida esta solução já preparada comercialmente, que é o caso utilizado neste trabalho.

4.12. Material e Equipamento

4.12.1. Material

O material volumétrico de vidro usado nas medições de volume foi de classe A e As.

4.12.1.1 Material corrente de laboratório;

4.12.1.2 Bureta de vidro de 25 mL $\pm 0,030$ mL, graduada em 0,1 mL;

4.12.1.3 Erlenmeyers de vidro borossilicatado de 200 mL;

4.12.1.4 Pipetas volumétricas de diferentes volumes;

4.12.1.5 Tubos de vidro, com gargalo esmerilhado de dimensões IN 29/32;

4.12.1.6 Condensadores de vidro de comprimento de tubo de refluxo de cerca de 55 cm;

4.12.1.7 Reguladores de ebulição - esferas de vidro rugosas, de 2 a 3 mm de diâmetro, ou outros reguladores de ebulição.

4.12.2. Equipamento

4.12.2.1 Amostrador automático portátil, marca *ISCO*, modelo 3700;

4.12.2.2 Digestor de COD, DQO 12 - bloco de digestão de 12 amostras, marca J.P. Selecta;

4.12.2.3 Balança analítica, marca *DENVER*, modelo APX 200, com resolução 0,0001 g e calibrada por entidade acreditada.



Figura 4.1 – Bloco de digestão de 12 amostras – DQO 12, marca J.P. Selecta

- Estudo da conformidade da temperatura no digestor COD-DQO 12

A norma utilizada [22] sugere o controlo da temperatura a 148 ± 3 °C, o que sugere um controlo da temperatura no reactor. Verifica-se, no entanto, que a temperatura é controlada pelo refluxar da amostra, tal como sugerido no método normalizado SMEWW 5220 B [57].

4.13. Procedimento Analítico

4.13.1. Padronização da $c(\text{FAS}) \approx 0,12 \text{ mol.L}^{-1}$ (C_2)

Medir para Erlenmeyer 10 mL (V_A) da solução padrão de referência de dicromato de potássio (4.11.3) e diluir a cerca de 100 mL com ácido sulfúrico (4.11.1). Deitar 2 gotas de indicador de ferroína (4.11.6). Titular com a solução FAS até viragem da cor azul-esverdeada para castanha avermelhada (passagem de amarelo/alaranjado a verde, a azul turquesa e então a vermelho (castanho avermelhado)), gastando-se um volume (V_B).

A padronização do FAS deve ser sempre efectuada antes de cada análise de COD.

4.13.2. Análise de COD

1. Medir 10 mL de amostra, previamente homogeneizada, ($V_{I(\text{spl})}$) (diluída se necessário para $\text{COD} > 100 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$) para o tubo de reacção. No caso dos pontos de afluente (Ponto 1) e efluente (Ponto 9) da ETAR de Setúbal, a diluição usual para cada ponto

de colheita é de 1:5 e 1:1, respectivamente. No entanto, poder-se-á efectuar outra diluição, consoante a concentração da amostra;

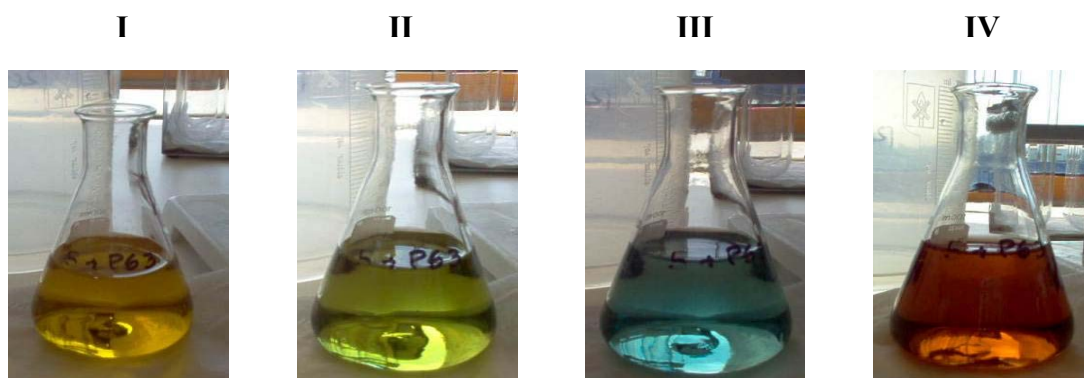
Nota 2: Ao iniciar a medição das alíquotas de amostra, ligar o Digestor de COD, para que este se encontre à temperatura dos $\pm 148^{\circ}\text{C}$ logo no ponto 7.

2. Para o ensaio em branco substituir os 10 mL de amostra ($V_{1(\text{spl})}$) por 10 mL de água destilada; para o ensaio padrão (4.11.5.1) substituir os 10 mL de amostra por 10 mL da solução padrão;
3. Adicionar 5 mL ($V_{2(\text{spl})}$) de solução padrão de referência de dicromato de potássio (4.11.3) e alguns reguladores de ebulição. Agitar as soluções cuidadosamente;

Nota 3: Para amostras muito diluídas é preferível que se utilize uma maior diluição da solução de referência de dicromato (4.11.3), de forma a que se mantenha uma razão de 1:1 entre $V_{1(\text{spl})}$ e $V_{2(\text{spl})}$.

4. Adicionar lentamente e com precaução 15 mL de ácido sulfúrico-sulfato de prata (4.11.2) com cuidado para não ocorrerem perda de voláteis, e adaptar imediatamente o tubo ao condensador;
5. Verificar visualmente se todas as amostras aparentam ter o mesmo volume;
6. Colocar os tubos no digestor;
7. Levar a mistura à ebulição num intervalo de tempo não superior a 10 min e continuar a ebulição durante 110 min. (No total a amostra é digerida durante 120 min. a $\pm 148^{\circ}\text{C}$);
8. Arrefecer o tubo em água fria imediatamente até cerca de 60°C ;
9. Lavar o condensador (cerca de duas vezes) com um pequeno volume de água;
10. Retirar o condensador e diluir a mistura a cerca de 75 mL para um Erlenmeyer;
11. Arrefecer à temperatura ambiente (colocar os Erlenmeyers em banho de água fria e gelo).
12. Adicionar 2 gotas de indicador de ferroína e titular o excesso de dicromato com FAS (4.11.4);
13. Registrar o volume de titulante gasto na amostra $V_{3(\text{spl})}$, no branco $V_{3(\text{Br})}$ e no(s) Padrão de Controlo (P.C.) $V_{3(\text{P.C.})}$
14. Calcular a concentração C_0' da amostra.

No fim do procedimento, colocar o resíduo resultante da titulação, apenas, o que está contido nos Erlenmeyers, no reservatório de Resíduo de COD, para efeitos de armazenamento temporário, para posterior encaminhamento para entidade responsável pelo seu tratamento.



Amarelo Alaranjado

Verde

Azul turquesa

Vermelho

Figura 4.2 – Visualização das diferentes cores decorrentes do ponto de viragem da titulação do excesso de dicromato com FAS.

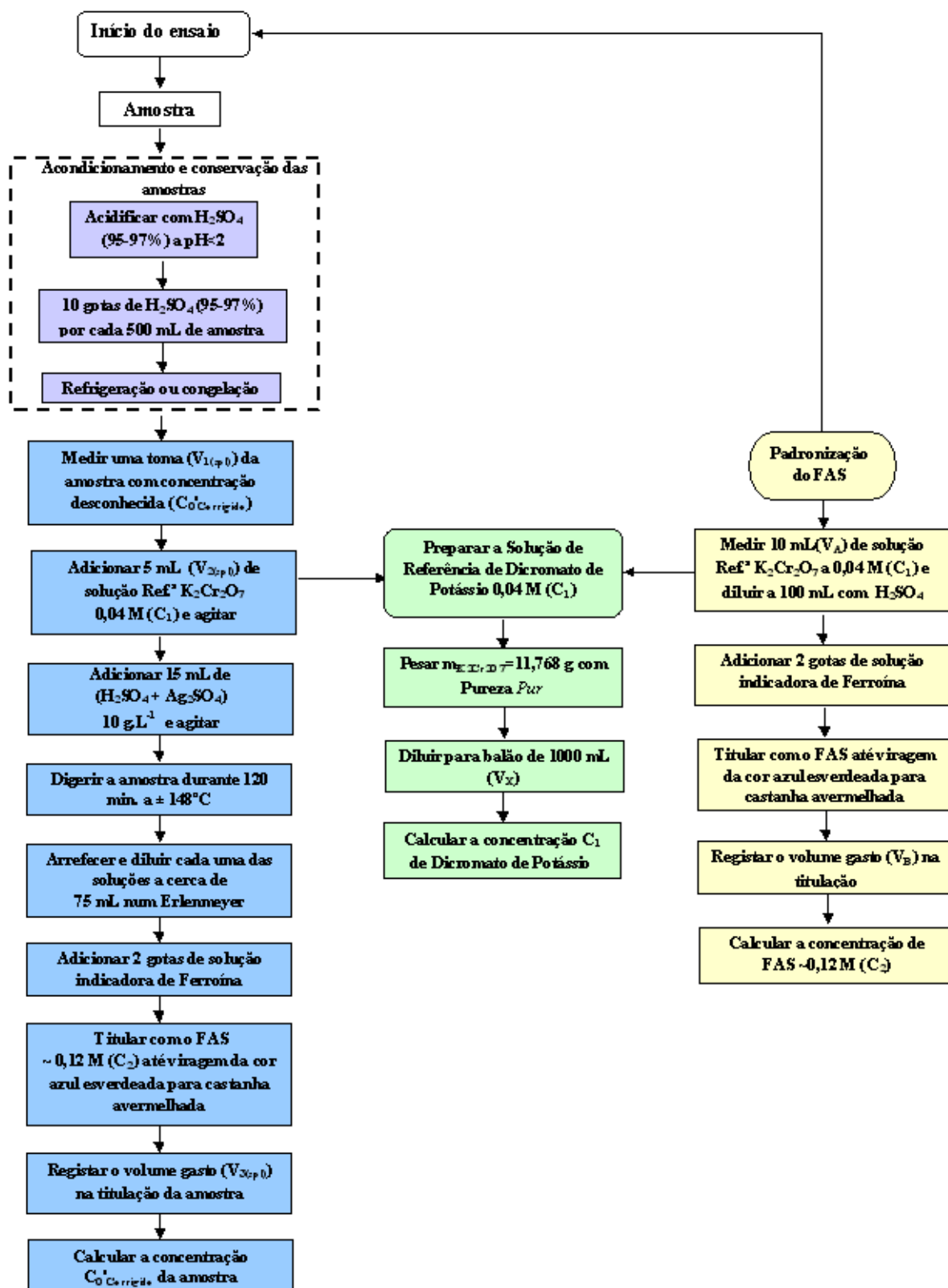


Figura 4.3 – Fluxograma da metodologia para a determinação do COD, pelo método de dicromato de potássio por refluxo aberto.

4.14. Expressão dos Resultados

4.14.1. Cálculos

4.14.1.1. Determinação da Concentração do FAS (C_2)

$$C_2 = \frac{V_A \times 6 \times m_{K_2Cr_2O_7} \times Pur}{V_B \times M(K_2Cr_2O_7) \times V_x} = \frac{10 \times 6 \times 11,768 \times 0,995}{V_B \times 294,19 \times 1} = \frac{2,4}{V_B} \text{ (mol.L}^{-1}\text{)} \quad (4.7)$$

Em que:

V_A – é o volume, em L, de solução de referência de dicromato de potássio (4.11.3) gasto na padronização;

V_B – é o volume, em L, de FAS gasto na sua padronização.

V_X – é o volume, em L, do balão de diluição da solução de referência de dicromato de potássio 0,04 M (4.11.3).

Pur – é a pureza do dicromato de potássio.

$m_{K_2Cr_2O_7}$ – é a massa, em g, de dicromato de potássio pesada (4.10.2) necessária para efectuar a solução 4.11.3

$M(K_2Cr_2O_7)$ – é a massa molecular, em g.mol⁻¹ do dicromato de potássio (4.10.2).

4.14.1.2. Determinação do valor de COD

O valor de COD, expresso em mg O₂. L⁻¹, é calculado recorrendo à seguinte expressão:

$$C_0' = \frac{(V_{3(Br)} - V_{3(spl)}) \times C_2 \times 8000}{V_1} \text{ (mg O}_2\text{.L}^{-1}\text{)} \Leftrightarrow \quad (4.8)$$

$$C_0'_{\text{Corrigido}} = \frac{0,019104 \times (V_{3(Br)} - V_{3(spl)})}{V_1 \times V_B} \Leftrightarrow \text{ (g O}_2\text{.L}^{-1}\text{)} \quad (4.9)$$

Em que:

$V_{3(Br)}$ – é o volume, em L, de FAS consumido na titulação do branco;

$V_{3(spl)}$ – é o volume, em L, de FAS consumido na titulação da amostra;

V_1 – é o volume, em L, da toma da amostra;

C_2 – é a concentração, em mol.L⁻¹ da solução titulante de FAS (4.11.4).

V_B – é o volume, em L, de FAS consumido na sua padronização.

8000 – corresponde à massa miliequivalente x 1000 mL.L⁻¹ de oxigénio. Este valor é uma aproximação do valor de 7960.

4.15. Controlo de Qualidade (CQ ou QC (termo em inglês))

De forma a garantir a Qualidade dos resultados resultantes da determinação de COD e a melhorar a eficácia do Sistema da Qualidade (SQ) adoptado, efectua-se um conjunto de actividades de carácter operacional (Controlo de Qualidade – QC). Estas acções permitem-nos controlar a ocorrência dos erros [24,37].

Sendo que o objectivo do SQ é garantir a exactidão dos resultados diários, torna-se necessário avaliar pontualmente no tempo a exactidão dos resultados, e controlar continuamente a precisão (fidelidade) entre estas avaliações. Assim, as acções de Controlo de Qualidade dividem-se em acções de âmbito de Interno (CQI), que mede a precisão e cuja realização depende da acção do laboratório, e de âmbito externo (CQE), que controla a exactidão e está normalmente dependente duma intervenção externa.

Pode-se distinguir estas acções em Controlo de Qualidade Externo (CQE) e Controlo de Qualidade Interno (CQI).

O erro está sempre associado a qualquer análise química, pelo que é essencial controlar a sua ocorrência (controlo do seu aparecimento).

4.15.1. Controlo de Qualidade Externo (CQE)

As acções de CQE englobam:

- o uso de Materiais de Referência Certificados (Certified Reference Materials – CRM) ou padrões equivalentes;
- a participação em Ensaio Interlaboratoriais (EIL) apropriados, nomeadamente de aptidão.

O estabelecimento da periodicidade de rotina, deve ser estabelecida em função de complexidade, experiência anterior, sua frequência e nível de confiança exigido aos resultados. É recomendável a conjugação da frequência de participação em EIL com o uso de CRM.

Os CRM permitem estabelecer a rastreabilidade das medições químicas no estado de arte actual, e permitem controlar a exactidão do laboratório. Assim, estes devem ser usados quer no início de validação ou implementação dos métodos, quer depois durante a sua utilização diária. Estes devem ser adquiridos por entidades de reconhecida credibilidade, como p.e. o Instituto de Medições e Materiais de Referência (IRMM) da União Europeia [112] ou o National Institute for Standards and Technology (NIST) dos Estados Unidos da América [107].

Na ausência de CRM devem ser usados meios alternativos, nomeadamente o uso de padrões internacionais ou nacionais, reconhecidos pelo sector técnico, ou a participação em EIL.

A participação do laboratório em EIL permite ao mesmo tempo evoluir tecnicamente, uma vez que implica trabalhar com amostras diferentes, de valor correcto desconhecido, proporcionando assim a ultrapassagem de novos desafios. De realçar que a participação nos EIL devem ser efectuadas ensaios que tenham reconhecimento nacional (p.e. Relacre) ou internacionais.

Em caso de não existirem alternativas, o laboratório deverá intensificar as acções de CQI.

Em qualquer um dos casos, CRM ou EIL, o laboratório deve analisar os seus resultados de desempenho, nomeadamente, através da avaliação dos desvios segundo um critério adequado; do diagnóstico e identificação das causas dos desvios inaceitáveis e definição e implementação de acções correctivas e posteriormente confirmação da sua eficácia [24] .

Como forma de avaliar a sua aptidão na determinação de COD, o laboratório do STE das Águas do Sado efectua, normalmente, semestralmente EIL em amostras de águas residuais, participando:

- desde Outubro de 2006 nos ensaios organizados pelo IPQ/ Relacre (1 ou 2 distribuições anuais);
- nos anos de 2007 e 2008 em 2 distribuições anuais organizados pelo Grupo AQUAPOR /LUSÁGUA.

Relativamente aos CRM, o laboratório não efectuou ensaios com este material. Um exemplo possível de CRM para matrizes de águas residuais, é o QC type WW4 de concentração de 500 mg O₂.L⁻¹ [89]. Este tipo de CRM é certificado pelo VKI, laboratório de referência na Química ambiental, subcontratado pela Agência de Protecção Ambiental (EPA) da Dinamarca.

4.15.2. Controlo de Qualidade Interno (CQI)

Para as análises de rotina e técnicas mais usadas ou susceptíveis de erro, o laboratório deverá ter um sistema de CQI dos resultados, baseado no recurso a Materiais de referência Internos (CRMI), de técnicas complementares de CQ de resultados e uso de Cartas de Controlo Estatístico.

4.15.2.1. CQI - Cartas de Controlo de Shewart

As Cartas de Controlo foram introduzidas por Shewhart em 1931, e estas são ferramentas de qualidade, utilizadas no CQI, que permitem visualizar a disposição relativa dos resultados ao longo do tempo e determinar facilmente valores Fora Controlo (FC) e tendências. [27, 28].

De entre os benefícios da utilização de cartas de controlo, pode-se citar o seguinte:

- seguimento das normas da qualidade;

- monitorização dos erros sistemáticos das análises;
- cálculo da incerteza de medição;
- evidência objectiva, demonstrando a qualidade das medições;
- fonte de dados de histórico sobre as análises efectuadas.

Existem essencialmente 2 tipos:

1. Médias e indivíduos (Cartas de Controlo \bar{X})
2. Amplitudes e amplitudes móveis (Cartas de Controlo R).

As cartas de controlo de médias e indivíduos avaliam essencialmente desvios em relação ao valor médio e tendências.

As cartas de controlo de amplitudes e amplitudes móveis permitem visualizar dispersões anormais.

Como forma de controlar a precisão interna dos resultados produzidos o Laboratório do STE das Águas do Sado efectua um CQI [27], que engloba a realização de: ensaios em brancos em paralelo com as amostras, análises em duplicado, padrões de controlo (P.C.) internos.

Resume-se seguidamente em tabela, o Controlo de Qualidade efectuado regularmente no laboratório.

Tabela 4.1 – Controlo de Qualidade efectuado diariamente na determinação de COD no Laboratório STE das AdS

CQ	Periodicidade	Critérios de aceitação
Ensaio em Branco	Efectuado em cada ronda de amostras, normalmente em cada 11 amostras	-
Duplicados	Normalmente 40% a 60% das amostras	Erro relativo máximo de 10%
Padrão de Controlo 1- COD teórico= 500 mg O ₂ L ⁻¹ 2- COD teórico = 30 mg O ₂ L ⁻¹	Cada vez que se efectua o método.	1- Erro relativo máximo de 10%. 2- Erro relativo máximo de 20%.
Padronização do FAS	Aquando a realização do procedimento analítico.	Erro relativo máximo de 5%
Amostra de Referência (EIL)	Normalmente 2 vezes por ano.	Z-score <3

Os critérios estabelecidos no CQ são critérios pragmáticos, que não são necessariamente conducentes com a incerteza.

4.16. Avaliação da interferência de Cloretos do método em estudo

De forma a avaliar, a principal fonte de interferência do método em estudo, efectuou-se uma análise qualitativa para confirmar o teor de cloretos [110]. Esta confirmação foi efectuada na amostra Ponto 1 da ETAR de Setúbal, tomando como referência uma amostra de água destilada com adição de $2000 \text{ mg Cl}^- \cdot \text{L}^{-1}$.

O procedimento consistiu em filtrar a amostra, acidificá-la gota a gota com ácido acético (CH_3COOH) 6 M. Adicionar nas duas amostras (tal qual e água fortificada com $2000 \text{ mg Cl}^- \cdot \text{L}^{-1}$) 10 gotas de nitrato de prata (AgNO_3 0,1 M), verificando-se imediatamente a formação de um precipitado branco.

Como resultado desta análise qualitativa, verificou-se que o teor de cloretos na amostra era inferior a $2000 \text{ mg Cl}^- \cdot \text{L}^{-1}$, podendo-se à partida concluir que a interferência de cloretos não se faz sentir nas amostras em estudo.

De qualquer forma, dado que se trata de um método qualitativo visual, o Laboratório do STE irá futuramente implementar o método de determinação de cloretos em Águas Residuais, de forma a monitorizar periodicamente este parâmetro.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Considerações Gerais

Neste trabalho estudou-se a avaliação e optimização da incerteza associada à determinação de COD na ETAR de Setúbal. A incerteza foi estimada pela abordagem passo a passo. Neste capítulo 5 apresentam-se os resultados obtidos tendo em conta a sequência de trabalho descrita no capítulo 3, isto é, a convergência dos 3 pilares da Qualidade: Validação, Rastreabilidade e Incerteza.

5.2. Validação do Método

5.2.1. Determinação do Limite de Detecção (L.D.) e Limite de Quantificação (L.Q.)

Os L.D. e L.Q. foram calculados usando as equações 3.2 e 3.3 respectivamente.

Segundo as referências NP 4329:1996 e SMEWW 5220B.4 [22,57] o L.Q. deverá ser de 30 mg O₂.L⁻¹ e 50 mg O₂.L⁻¹ respectivamente.

Tabela 5.1 – Resultados da análise de um padrão de 30 mg O₂.L⁻¹ em condições de precisão intermédia e cálculo do L.D. e L.Q.

Nº ensaios	Resultado COD para padrão de 30 mg O ₂ .L ⁻¹
1	24
2	24
3	24
4	38
5	28
6	24
7	28
8	24
9	28
10	19
11	19
12	30
13	32
14	19
15	19
16	29
17	33
18	31
19	31
20	35
21	28
22	28
23	31
Média - \bar{X}	27,2
Desvio padrão - σ	5,2
L.D.	16
L.Q.	52

De forma a verificar os limiares analíticos, analisaram-se periodicamente padrões de 30 mg O₂.L⁻¹, que são preparados (digeridos e titulados) em dias diferentes.

Na tabela anterior apresentam-se os valores de quantificação do método em estudo - COD em refluxo aberto.

Os L.D. e de L.Q. foram calculados com base nos dados seguintes:

5.2.2. Avaliação do método por meio de Cartas de Controlo

Os limites de Controlo, Limite Inferior de Controlo (LIC), Limite Superior de Controlo (LSC) e Limites de Aviso, Limite Inferior de Aviso (LIA) e Limite Superior de Aviso (LSA) definidos são utilizados no Controlo de Qualidade Interno (CQI), não se tratando de parâmetros de validação do método.

5.2.2.1. Análise de Brancos e Padrões de Controlo

Neste trabalho efectuou-se o estudo dos Brancos e Padrões de Controlo (P.C.) de 500 mg O₂.L⁻¹ e 30 mg O₂.L⁻¹, dos resultados obtidos desde 2006. Para a execução das Cartas de Controlo efectuou-se uma amostragem dos resultados analíticos, tendo-se seleccionado de forma aleatória resultados referentes a cada mês desde o ano de 2006 a 2009, à excepção do Padrão de 30 mg O₂.L⁻¹, uma vez que só se iniciou a sua determinação no ano de 2009. Assim para o P.C. de 30 mg O₂.L⁻¹ foram analisados 23 resultados desde Janeiro de 2009 a Dezembro de 2009, onde se retiram 3 resultados claramente aberrantes, resultantes de falhas grosseiras.

Os ensaios em Branco, P.C. de 500 mg O₂.L⁻¹ e P.C. 30 mg O₂.L⁻¹ foram avaliados através de Cartas de Controlo das médias individuais.

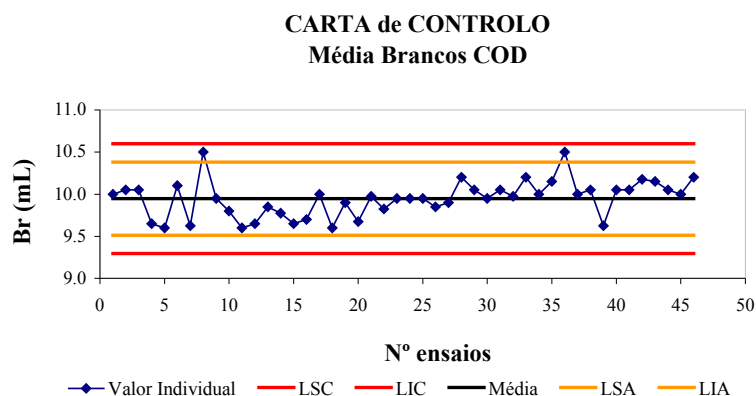


Figura 5.1 – Carta de Controlo das Médias dos Brancos das análises de COD de 2006 a 2009

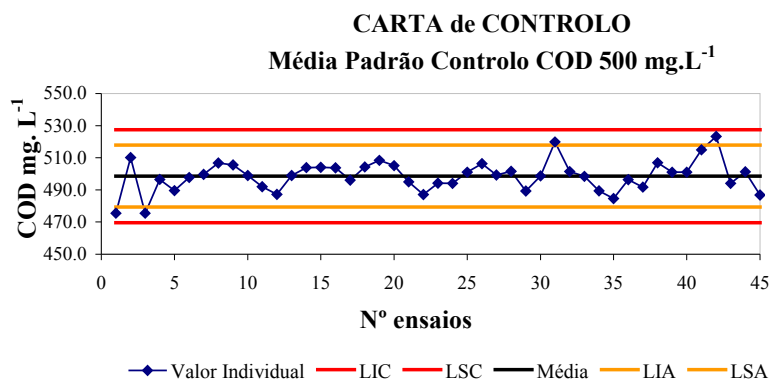


Figura 5.2 – Carta de Controlo das Médias do Padrão de Controlo de 500 mg O₂.L⁻¹ das análises de COD de 2006 a 2009.

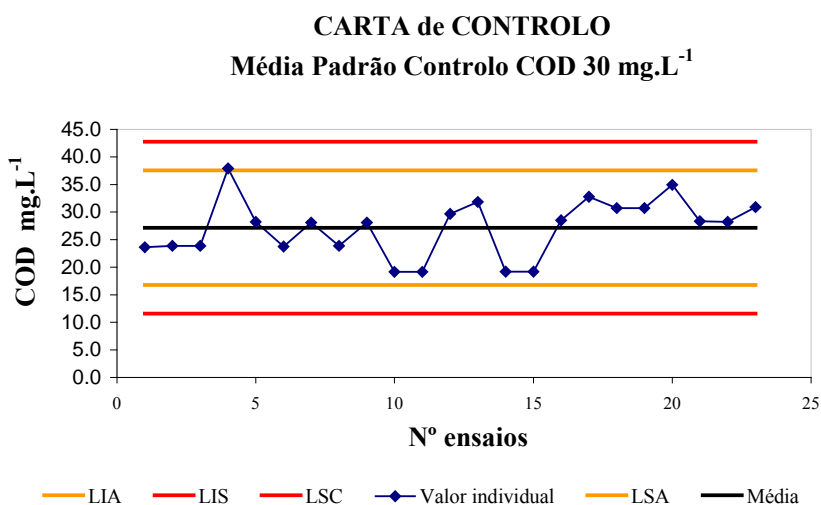


Figura 5.3 – Carta de Controlo das Médias do P.C. de 30 mg O₂.L⁻¹ das análises de COD de 2009.

As Cartas de Controlo que dizem respeito aos Padrões de Controlo são também uma forma de se avaliar as analistas quanto à sua aptidão na realização do método, pois ao longo do tempo verifica-se se os valores estão dentro dos Limites de Controlo, podendo-se ou não efectuar ajustes nos limites de aceitação.

5.2.2.2. *Análise de Duplicados*

À semelhança dos Brancos e Padrões de Controlo, as amostras do Ponto 1 e Ponto 9, também foram analisadas, tendo-se seleccionado um conjunto de dados, os quais se apresentam em anexo.

A amplitude de cada duplicado, R, foi calculada pela diferença entre os valores dos duplicados, $R = (E2 - E1)$, em que E representa ensaio. O desvio padrão estimado foi calculado através da equação 3.10.

Dado que se trata de duplicados a análise pode ser efectuada recorrendo aos factores para gráficos de controlo [28, 47].

Tabela 5.2 – Factores para Cartas de Controlo, segundo ISO 8258:1991[28,47]

Dimensão da amostra (n)	A2	A'2	D4	D'4	D3	D'3
2	1,880	1,254	3,267	2,512	0	0

Em que n= nº da dimensão do subgrupo utilizado (duplicados), A2 e A2' correspondem respectivamente aos Limites de Controlo (LC) e Limites de Aviso (LA) das cartas das Médias. D4 e D4' são respectivos aos LSC e LSA e D3 e D'3 são respectivos aos LSA e LIC das cartas de Amplitudes.

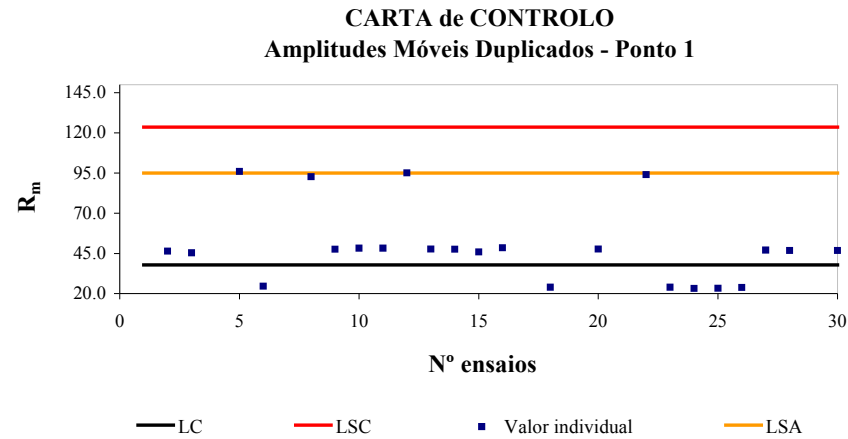


Figura 5.4 – Carta de Controlo das Amplitudes Móveis dos duplicados referentes à amostra afluyente - Ponto 1.

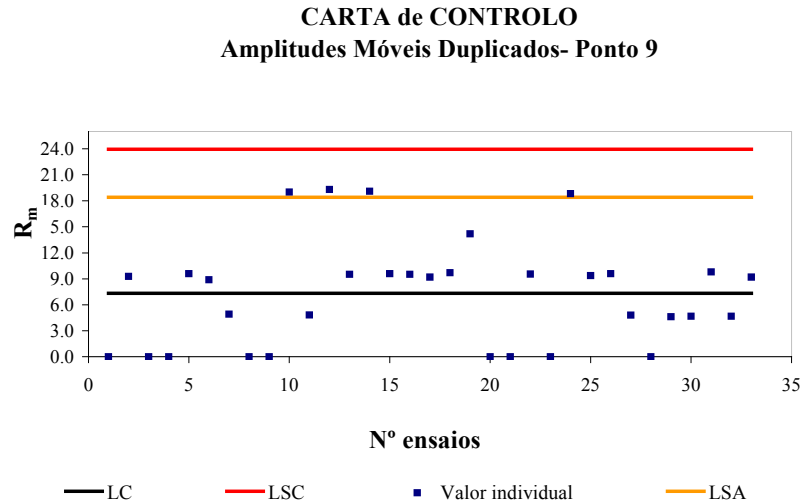


Figura 5.5 – Carta de Controlo das Amplitudes Móveis dos duplicados referentes à amostra efluente de saída- Ponto 9.

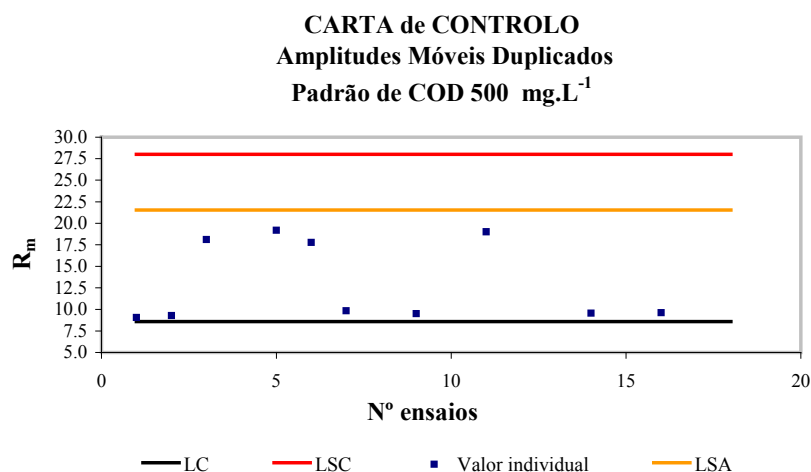


Figura 5.6 – Carta de Controle das Amplitudes Móveis dos duplicados referentes ao P.C. de COD de 500 mg O₂.L⁻¹

5.2.3. Estudo da Precisão do Método

A precisão é um termo geral para descrever a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, em condições definidas. A imprecisão dos resultados de medição é expressa pelo desvio-padrão relativo RSD ou CV. (Eq. 3.6).

Tabela 5.3 – Repetibilidade, estimada através da análise de duplicados.

COD mg O ₂ . L ⁻¹	n	\bar{X}	\bar{R}	s _{precisão}	% RSD
Padrão de 500	18	497	8,6	7,6	1,5%
Ponto 1	30	1046	37,8	33,5	3,2%
Ponto 9	33	94,3	7,32	6,5	6,9%

n- representa o n° de duplicados, \bar{X} - média dos duplicados (Eq. 3.18), \bar{R} - média aritmética das amplitudes, RSD- desvio padrão relativo dos n ensaios, s_{precisão} – precisão intermédia calculada pela Eq.3.10.

Da análise de RSD verifica-se que para valores maiores de concentração de COD, a % RSD é baixa, aumentando com a diminuição da concentração de COD.

Verifica-se também que para qualquer que seja a gama de concentração os valores de RSD são inferiores a 10%.

Relativamente à Precisão Intermédia, efectuou-se o seu estudo através da avaliação dos P.C. de 30 mg O₂.L⁻¹ e 500 mg O₂.L⁻¹.

Tabela 5.4 – Precisão Intermédia, estimada através da análise dos respectivos Padrões de Controlo em diferentes dias.

Valor teórico dos Padrões de Controlo	N	\bar{X}	s	%RSD
30 mg O ₂ .L ⁻¹	23	27,2	5,2	19%
500 mg O ₂ .L ⁻¹	45	498,6	9,64	1,9%

n- representa o n° de ensaios, \bar{X} - média dos valores considerados, s - o desvio padrão dos n ensaios, RSD o desvio padrão relativo dos n ensaios.

Da análise da tabela 5.4, verifica-se que o RSD é menor que 10% no P.C. de 500 mg O₂.L⁻¹ e é superior a 10% para o de 30 mg O₂.L⁻¹.

Dado que ao LD está associado um valor de RSD de 33% e ao LQ um valor de 10% [21], o resultado de RSD de 19% para o P.C. de 30 mg O₂.L⁻¹ está dentro destes dois limites.

5.2.4. Estudo da Exactidão e Veracidade do método

Efectuando um estudo aos Padrões de Controlo, aplicando o teste estatístico t para cálculo dos limites de confiança da média dos respectivos padrões, $\bar{X} \pm \frac{t \times s}{\sqrt{n}}$, [21] para n-1 graus de liberdade, verifica-se que os resultados obtidos para o Intervalo de Confiança (IC) de cada Padrão de Controlo, incluem o valor esperado do P.C. (Tabela 5.5), concluindo-se assim que não existem erros sistemáticos significativos para um intervalo de confiança de 99%.

Tabela 5.5 – Avaliação dos Intervalos de Confiança para cada Padrão de Controlo.

Valor teórico dos P.C.	n	t(0,01) _{n-1}	\bar{X}	s	Intervalo de Confiança
30 mg O ₂ .L ⁻¹	23	2,82	27,2	5,2	[24,1; 30,2]
500 mg O ₂ .L ⁻¹	45	2,69	498,6	9,64	[494,7; 502,5]

n- representa o nº de ensaios, t - teste estatístico t, \bar{X} - média dos valores considerados, s - o desvio padrão dos n ensaios.

5.3. Abordagem passo a passo para a avaliação da incerteza associada aos resultados da determinação de COD

5.3.1. Especificação da Mensuranda

A mensuranda é a concentração de COD na amostra de laboratório, estimada pelo Método Normalizado [22] de refluxo aberto.

5.3.2. Identificação das componentes de Incerteza

A identificação das componentes de incerteza associadas à determinação de COD em amostras é a representada seguidamente através de um diagrama de causa-efeito, Figura 5.7

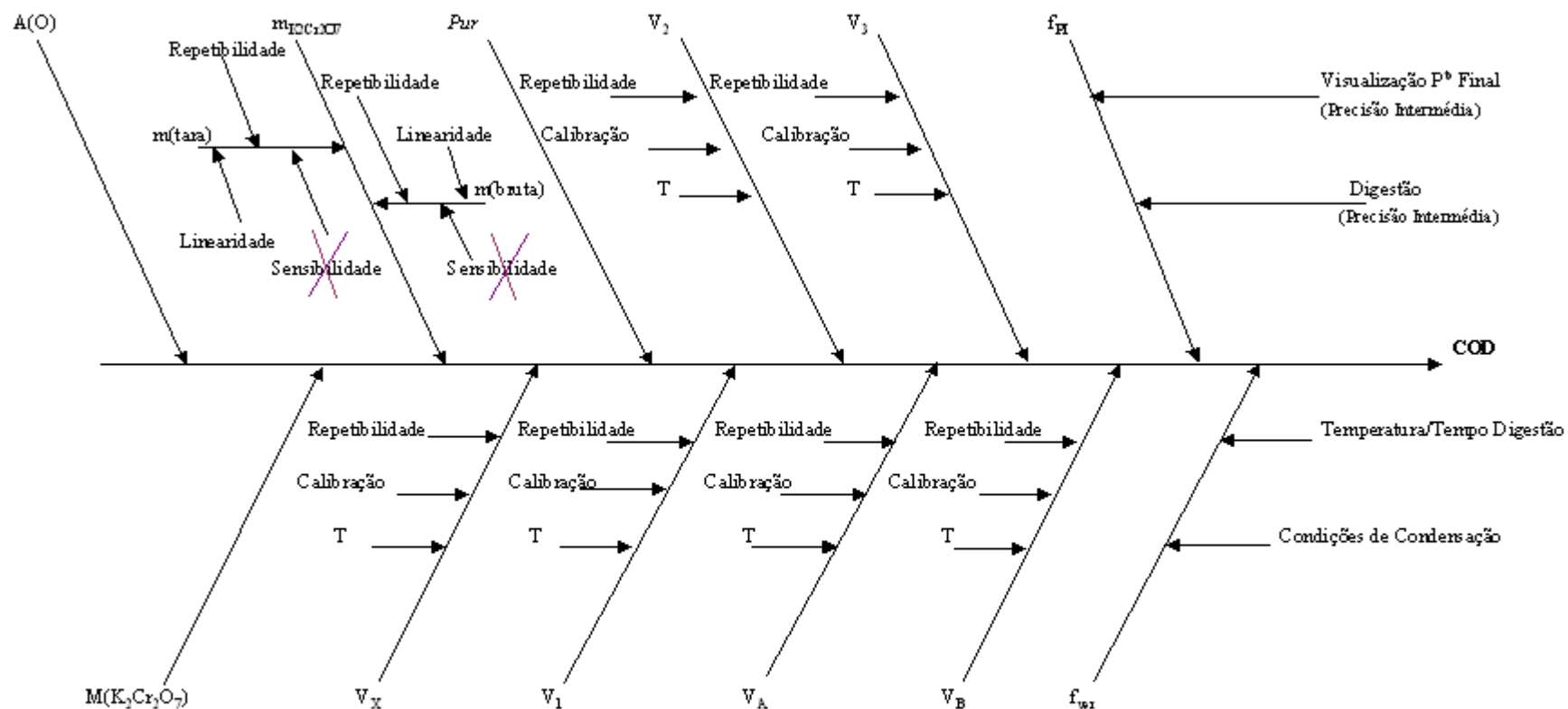


Figura 5.7 – Diagrama Causa-Efeito para a Determinação de Chemical Oxygen Demand - COD

5.3.3. Quantificação das componentes de Incertezas.

O objectivo desta etapa é de quantificar cada componente de incerteza identificada em 5.3.2. A quantificação das ramificações, ou melhor, dos diferentes componentes será descrita seguidamente para cada uma das diferentes contribuições.

5.3.3.1 Incerteza padrão da massa molar $M(K_2Cr_2O_7)$

Conforme descrito no capítulo III (3.5.3.3), a incerteza padrão da massa molar de $K_2Cr_2O_7$, $u(M_{K_2Cr_2O_7})$ é de $0,00082 \text{ g.mol}^{-1}$

Dado que a concentração do titulante é determinada por volumetria, não é necessário estimar a incerteza associada à massa molar de FAS.

5.3.3.2 Incerteza padrão do peso atómico do oxigénio

$$u_{A(O)} = 0,000058 \text{ g.mol}^{-1}; \quad (5.1)$$

5.3.3.3 Incerteza padrão da massa do dicromato de potássio

$$u_{mK_2Cr_2O_7} = \sqrt{2 \times \left(\frac{EMA}{\sqrt{3}} \right)^2 + 2 \times (u_{Bal}^{Rep})^2} \quad (5.2)$$

Através do certificado de calibração da balança, retira-se o erro máximo, $E_{\text{máx}}$ de indicação da Balança que é correspondente ao EMA [25]

A incerteza relativa à repetibilidade da balança u_{Bal}^{Rep} , foi determinada pelos dados internos de verificação da balança com um padrão de referência OIML -200 g de classe F1.

Assim,

$$u_{mK_2Cr_2O_7} = \sqrt{2 \times \left(\frac{-0,001}{\sqrt{3}} \right)^2 + 2 \times (u_{Bal}^{Rep})^2} \quad (5.3)$$

Sendo $(u_{Bal}^{Rep}) = 0,010 \text{ g}$, conforme registos internos de verificação da balança.

Então:

$$u_{mK_2Cr_2O_7} = \sqrt{2 \times \left(\frac{-0,001}{\sqrt{3}} \right)^2 + 2 \times (0,010)^2} = 0,01430 \text{ g} \quad (5.4)$$

5.3.3.4 Incerteza padrão da Pureza do dicromato de potássio

$Pur=0,995$, logo a incerteza padrão da pureza, u_{Pur} , é:

$$u_{Pur} = \frac{\frac{1-0,995}{2}}{\sqrt{3}} = 0,00144 \quad (5.5)$$

5.3.3.5 Incerteza padrão associada aos volumes medidos

Para o cálculo da incerteza padrão associada aos diferentes volumes medidos, considera-se que a tolerância do material volumétrico utilizado e a Precisão intermédia das suas medições estão de acordo com a tabela 5.6.

Estes valores são medidos tanto da determinação de COD no Ponto 1 como no Ponto 9.

Tabela 5.6 – Valores de Tolerância e Precisão Intermédia para cálculo da incerteza padrão associada às medições de volume.

Variáveis de Volume	Volume nominal/ Volume Medido L	Tipo de material	Tolerância ± mL [79,111]	Precisão Intermédia [79] $S_{\text{máximo}} = u_v^{\text{Re } p}$
V_x	1	Balão	0,400	0,042
$V_{2(\text{spl})}$	0,005	Pipeta Volumétrica	0,015	0,002
$V_{2(\text{Br})}$	0,005	Pipeta Volumétrica	0,015	0,002
$V_{1(\text{Br})}$ (Ponto 1)	0,002	Pipeta Volumétrica	0,010	0,002
$V_{1(\text{Br})}$ (Ponto 9)	0,010	Pipeta Volumétrica	0,010	0,003
V_A	0,010	Pipeta Volumétrica	0,020	0,003
$V_{1(\text{spl})}$ (Ponto 1)	0,002	Pipeta Volumétrica	0,010	0,002
$V_{3(\text{Br})}$	Variável	Bureta de 25 mL	0,030	0,031
$V_{3(\text{spl})}$	Variável	Bureta de 25 mL	0,030	0,031
V_B	Variável	Bureta de 25 mL	0,030	0,031
$V_{1(\text{spl})}$ (Ponto 9)	0,010	Pipeta Volumétrica	0,020	0,005

Fonte: “The Calibration of Small Volumetric Laboratory Glassware” e tolerância de material volumétrico da Normax e [79, 111].

No caso da Bureta o volume é variável.

Nota 1: A referência bibliográfica usada, utiliza o termo reprodutibilidade em vez de precisão intermédia. Nestas medições físicas a precisão intermédia é equivalente à repetibilidade.

$$i) u_{V_x} = \sqrt{(u_V^{Calib})^2 + (u_V^{Re p})^2 + (u_V^{Temp})^2} \text{ onde} \quad (5.6)$$

$$u_V^{Calib} = \frac{Tol_{Bal\tilde{a}o}}{\sqrt{3}} = \left(\frac{0,4}{\sqrt{3}} \right) = 0,231 \quad (5.7)$$

$$u_V^{Re p} = 0,042 \quad (5.8)$$

$$u_V^{Temp} = \left(\frac{1 \times 4 \times 2,07 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} \right) = 0,000478 \quad (5.9)$$

assim:

$$u_{V_x} = \sqrt{(0,231)^2 + (0,042)^2 + (0,000478)^2} = \sqrt{0,0547} = 0,235 \quad (5.10)$$

É através de folha de cálculo em Excel que se efectua a determinação das restantes equações.

Para o Ponto 1 e Ponto 9:

$$ii) u_{V_{1(Br)}} = \sqrt{(u_V^{Calib})^2 + (u_V^{Re p})^2 + (u_V^{Temp})^2} = \text{Variável} \quad (5.11)$$

$$iii) u_{V_{2(spl)}} = \sqrt{(u_V^{Calib})^2 + (u_V^{Re p})^2 + (u_V^{Temp})^2} = 0,009 \quad (5.12)$$

$$iv) u_{V_A} = \sqrt{(u_V^{Calib})^2 + (u_V^{Re p})^2 + (u_V^{Temp})^2} = 0,012 \quad (5.13)$$

$$v) u_{V_{3(spl)}} = \sqrt{(u_V^{Calib})^2 + (u_V^{Re p})^2 + (u_V^{Temp})^2} = \text{Variável} \quad (5.14)$$

$$vi) u_{V_B} = \sqrt{(u_V^{Calib})^2 + (u_V^{Re p})^2 + (u_V^{Temp})^2} = \text{Variável} \quad (5.15)$$

$$vii) u_{V_{1(spl)}} = \sqrt{(u_V^{Calib})^2 + (u_V^{Re p})^2 + (u_V^{Temp})^2} = \text{Variável} \quad (5.16)$$

$$viii) u_{V_{2(Br)}} = \sqrt{(u_V^{Calib})^2 + (u_V^{Re p})^2 + (u_V^{Temp})^2} = 0,009 \quad (5.17)$$

$$ix) u_{V_{3(Br)}} = \sqrt{(u_V^{Calib})^2 + (u_V^{Rep})^2 + (u_V^{Temp})^2} = \text{Variável} \quad (5.18)$$

Tabela 5.7 – Descrição das variáveis com identificação do seu valor e cálculo da incerteza padrão $u(x)$.

Variáveis	Descrição	Valor x	Incerteza padrão $u(x)$
$A_{(O)}$	Peso atômico de oxigênio	15,9994 g.mol ⁻¹	0,000058
C_0' Corrigido	Concentração Corrigida desconhecida da amostra	variável	variável
$m_{K_2Cr_2O_7}$	Massa de dicromato de potássio	11,768 g	0,01430
$M(K_2Cr_2O_7)$	Massa molecular do dicromato de potássio	294,19 g.mol ⁻¹	0,00082
Pur	Pureza do dicromato de potássio	0,995	0,00144
V_X	Volume do balão diluição do dicromato de Potássio 0,04M	1 L	0,0002347
V_A	Volume de dicromato de potássio adicionado na Padronização de FAS	0,010 L	1,1930E-5
V_B	Volume de FAS gasto na sua padronização.	variável	variável
$V_{1(Br)}$	Volume de toma do ensaio para o branco	variável	variável
$V_{2(Br)}$	Volume de dicromato de potássio 0,04M adicionado para o Branco	0,005 L	8,888E-6
$V_{3(Br)}$	Volume de FAS gasto na titulação do branco	variável	variável
$V_{1(spl)}$	Volume de toma do ensaio para a amostra	variável	variável
$V_{2(spl)}$	Volume de dicromato de potássio 0,04M adicionado na amostra	0,005 L	8,888E-6
$V_{3(spl)}$	Volume de FAS gasto na titulação da amostra	variável	Variável

5.3.3.6 Incerteza padrão associada à veracidade

Uma das formas de estimar o erro sistemático de uma medição, com uma incerteza desprezável, é pela média de resultados da análise replicada de um item com teor conhecido (valor convencional como verdadeiro), na medida em que é minimizado o erro aleatório da medição.

A metodologia utilizada para avaliar a veracidade do método de COD de refluxo aberto foi através da análise do P.C. de 500 mg O₂.L⁻¹ [25].

$$u'_{veracidade} = \sqrt{\frac{(s'_{precisão\ int\ erm\ dia})^2}{n} + \left(\frac{u_{cP.C.}}{C_{P.C.}}\right)^2} \Leftrightarrow \quad (5.19)$$

$$u'_{\text{veracidade}} = \sqrt{\left(\frac{\left(\frac{9,64}{498,6}\right)^2}{45} + \left(\frac{u_{cP.C.}}{C_{P.C.}}\right)^2}\right)} \quad (5.20)$$

A fonte de incerteza associada ao P.C., $u'_{cP.C.}$, tem como fonte maioritária a componente da pesagem, desta forma $u'_{cP.C.}$ é aproximadamente igual a esta componente u'_m .

$$u'_{cP.C.} \cong u'_m = \frac{u_m}{m_{KC_8H_5O_4}} \quad (5.21)$$

$$u'_m = \frac{\sqrt{2 \times (-0,001)^2 + 2 \times (0,0001)^2}}{0,04251} = \frac{0,000827}{0,04251} = 0,0194 \quad (5.22)$$

em que, u_{Bal}^{Rep} foi calculado a partir da pesagem de 10 vezes a massa do copo de vidro utilizado para a pesagem da massa do P.C. de $500 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$.

5.3.3.7 Incerteza padrão combinada incompleta

De seguida será quantificada a incerteza padrão combinada considerando apenas as variáveis apresentadas na Tabela 5.7.

- Concentração de FAS (C_2)

$$(V_B \times C_2) = (V_A \times C_1 \times 6) \Leftrightarrow C_2(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{V_A \times C_1 \times 6}{V_B} \quad (5.23)$$

$$\text{sendo que } C_1 = \frac{m_{K_2Cr_2O_7} \times Pur}{M(K_2Cr_2O_7) \times V_X} \text{ em mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (5.24)$$

$$\text{Assim, } C_2 = \frac{V_A \times m_{K_2Cr_2O_7} \times Pur \times 6}{V_B \times M(K_2Cr_2O_7) \times V_X} \quad (5.25)$$

- Concentração na amostra não considerando o ensaio em branco (C_0):

$$\text{Dado que } 1 \text{ mol de } K_2Cr_2O_7 \Rightarrow 1,5 \text{ mol de } O_2 \quad (5.26)$$

$$\underbrace{\left[V_2 \times C_1 \right] - \left[\left(\frac{C_0}{1,5} \right) \times V_1 \right]}_{\substack{\text{N}^\circ \text{ de moles} \\ \text{equivalentes} \\ \text{ao } K_2Cr_2O_7}} \times 6 = C_2 \times V_3 \Leftrightarrow \quad (5.27)$$

$$\Leftrightarrow 6 \times \left[\left[\frac{V_2 \times m_{K_2Cr_2O_7} \times Pur}{M(K_2Cr_2O_7) \times V_X} \right] - \left[\left(\frac{C_0}{1,5} \right) \times V_1 \right] \right] = \left[\frac{V_A \times 6 \times m_{K_2Cr_2O_7} \times Pur \times V_3}{V_B \times V_X \times M(K_2Cr_2O_7)} \right] \Leftrightarrow \quad (5.28)$$

$$\Leftrightarrow \left[\left(\frac{C_0}{1,5} \right) \times V_1 \right] = \left[\frac{V_2 \times m_{K_2Cr_2O_7} \times Pur}{M(K_2Cr_2O_7) \times V_X} \right] - \left[\frac{V_A \times m_{K_2Cr_2O_7} \times Pur \times V_3}{V_B \times V_X \times M(K_2Cr_2O_7)} \right] \Leftrightarrow \quad (5.29)$$

$$\Leftrightarrow \left[\left(\frac{C_0}{1,5} \right) \times V_1 \right] = \left(\frac{m_{K_2Cr_2O_7} \times Pur}{M(K_2Cr_2O_7) \times V_X} \right) \times \left[V_2 - \left(\frac{V_A \times V_3}{V_B} \right) \right] \Leftrightarrow \quad (5.30)$$

$$\Leftrightarrow C_0 (molO_2.L^{-1}) = \left(\frac{1,5 \times m_{K_2Cr_2O_7} \times Pur}{M(K_2Cr_2O_7) \times V_X \times V_1} \right) \times \left[V_2 - \left(\frac{V_A \times V_3}{V_B} \right) \right] \quad (5.31)$$

O que em g.L⁻¹ corresponde a C₀' :

C₀ - Concentração mol O₂. L⁻¹
 C₀' - Concentração em g O₂. L⁻¹
 C₀' = C₀ x 2x A (O)

$$C_0' (gO_2.L^{-1}) = \left(\frac{1,5 \times m_{K_2Cr_2O_7} \times Pur}{M(K_2Cr_2O_7) \times V_X} \right) \times \left[V_2 - \left(\frac{V_A \times V_3}{V_B} \right) \right] \times 2 \times A(O) \Leftrightarrow \quad (5.32)$$

$$\Leftrightarrow C_0' (gO_2.L^{-1}) = \left(\frac{1,5 \times 2 \times A(O) \times m_{K_2Cr_2O_7} \times Pur}{M(K_2Cr_2O_7) \times V_X} \right) \times \left[V_2 - \left(\frac{V_A \times V_3}{V_B} \right) \right] \Leftrightarrow \quad (5.33)$$

$$\Leftrightarrow C_0' (gO_2.L^{-1}) = \left(\frac{3 \times A(O) \times m_{K_2Cr_2O_7} \times Pur}{M(K_2Cr_2O_7) \times V_X \times V_1} \right) \times \left[V_2 - \left(\frac{V_A \times V_3}{V_B} \right) \right] \quad (5.34)$$

Considerando a subtracção do branco (Br) à amostra (spl) obtém-se uma Concentração Corrigida:

$$C_0' \text{ Corrigido} = C_0' (spl) - C_0' (Br) \quad (5.35)$$

As seguintes variáveis não são função do ensaio em branco ou subtracção da amostra: C₁, m_{K₂Cr₂O₇}, Pur, M(K₂Cr₂O₇), A(O), V_X, V_A, V_B, C₂.

Por outro lado as variáveis V_1 , C_0' , V_2 e V_3 são divididas em variáveis relativas ao ensaio em branco (índice Br) e relativas ao ensaio sobre a amostra (índice spl).

1. Para a amostra: $V_{1(spl)}$; $C_0'_{(spl)}$; $V_{2(spl)}$; $V_{3(spl)}$
2. Para o branco: $V_{1(Br)}$; $C_0'_{(Br)}$; $V_{2(Br)}$; $V_{3(Br)}$

Assim designa-se $C_0'_{Corrigido} = C_0'_{(spl)} - C_0'_{(Br)}$, que é deduzido da seguinte forma:

$$C_0'_{Corrigido} = \left[\left(\frac{3 \times A(O) \times m_{K_2Cr_2O_7} \times Pur}{M(K_2Cr_2O_7) \times V_X \times V_{1(spl)}} \right) \times \left[V_{2(spl)} - \left(\frac{V_A \times V_{3(spl)}}{V_B} \right) \right] \right] - \quad (5.36)$$

$$\left[\left(\frac{3 \times A(O) \times m_{K_2Cr_2O_7} \times Pur}{M(K_2Cr_2O_7) \times V_X \times V_{1(Br)}} \right) \times \left[V_{2(Br)} - \left(\frac{V_A \times V_{3(Br)}}{V_B} \right) \right] \right] \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow \left(\frac{3 \times A(O) \times m_{K_2Cr_2O_7} \times Pur}{M(K_2Cr_2O_7) \times V_X} \right) \times \left[\left(\frac{V_{2(spl)} - \left(\frac{V_A \times V_{3(spl)}}{V_B} \right)}{V_{1(spl)}} \right) - \left(\frac{V_{2(Br)} - \left(\frac{V_A \times V_{3(Br)}}{V_B} \right)}{V_{1(Br)}} \right) \right] \Leftrightarrow \quad (5.37)$$

$$\Leftrightarrow \left(\frac{3 \times A(O) \times m_{K_2Cr_2O_7} \times Pur}{M(K_2Cr_2O_7) \times V_X} \right) \times \left[\frac{V_{2(spl)}}{V_{1(spl)}} - \frac{V_{2(Br)}}{V_{1(Br)}} - \left(\frac{V_A \times V_{3(spl)}}{V_B \times V_{1(spl)}} \right) + \left(\frac{V_A \times V_{3(Br)}}{V_B \times V_{1(Br)}} \right) \right] \Leftrightarrow \quad (5.38)$$

Temos assim que:

$$C_0'_{Corrigido} = \left(\frac{3 \times A(O) \times m_{K_2Cr_2O_7} \times Pur}{M(K_2Cr_2O_7) \times V_X} \right) \times \left[\left(\frac{V_{2(spl)}}{V_{1(spl)}} - \frac{V_{2(Br)}}{V_{1(Br)}} \right) + \left(\frac{V_{3(Br)}}{V_{1(Br)}} - \frac{V_{3(spl)}}{V_{1(spl)}} \right) \times \frac{V_A}{V_B} \right] \Leftrightarrow \quad (5.39)$$

A título de exemplo, sabendo que:

$A(O) = 15,9994 \text{ g.mol}^{-1}$;

$m_{K_2Cr_2O_7} = 11,769 \text{ g}$

$Pur = 0,995$;

$V_X = 1 \text{ L}$;

$V_A = 0,010 \text{ L}$

Substituindo na expressão acima, temos que:

$$\Leftrightarrow 1,91 \times \left[0 + \left(\frac{V_{3(Br)}}{V_{1(Br)}} - \frac{V_{3(spl)}}{V_{1(spl)}} \right) \times \frac{0,010}{V_B} \right] \quad (5.40)$$

Quando $V_{1(Br)} = V_{1(spl)} = V_1$

$$\Leftrightarrow \frac{1,91 \times 0,010 \times (V_{3(Br)} - V_{3(spl)})}{V_1 \times V_B} \Leftrightarrow \quad (5.41)$$

$$C_0'_{\text{Corrigido}} = \frac{0,019104 \times (V_{3(Br)} - V_{3(spl)})}{V_1 \times V_B} \Leftrightarrow \quad (5.42)$$

A Incerteza padrão calculada associada às variáveis relacionadas na equação 5.39 é:

$$u_{C_0'_{\text{Corrigido}}Inc} = \sqrt{\left(\frac{\partial C_0'}{\partial A(O)}\right)^2 \times u_{A(O)}^2 + \left(\frac{\partial C_0'}{\partial m_{K_2Cr_2O_7}}\right)^2 \times u_{m_{K_2Cr_2O_7}}^2 + \left(\frac{\partial C_0'}{\partial Pur}\right)^2 \times u_{Pur}^2 + \left(\frac{\partial C_0'}{\partial M(K_2Cr_2O_7)}\right)^2 \times u_{M(K_2Cr_2O_7)}^2 + \left(\frac{\partial C_0'}{\partial V_X}\right)^2 \times u_{V_X}^2 + \left(\frac{\partial C_0'}{\partial V_{1(Br)}}\right)^2 \times u_{V_{1(Br)}}^2 + \left(\frac{\partial C_0'}{\partial V_{2(spl)}}\right)^2 \times u_{V_{2(spl)}}^2 + \left(\frac{\partial C_0'}{\partial V_A}\right)^2 \times u_{V_A}^2 + \left(\frac{\partial C_0'}{\partial V_{3(spl)}}\right)^2 \times u_{V_{3(spl)}}^2 + \left(\frac{\partial C_0'}{\partial V_B}\right)^2 \times u_{V_B}^2 + \left(\frac{\partial C_0'}{\partial V_{1(spl)}}\right)^2 \times u_{V_{1(spl)}}^2 + \left(\frac{\partial C_0'}{\partial V_{2(Br)}}\right)^2 \times u_{V_{2(Br)}}^2 + \left(\frac{\partial C_0'}{\partial V_{3(Br)}}\right)^2 \times u_{V_{3(Br)}}^2} \quad (5.43)$$

Esta incerteza padrão não inclui a incerteza associada à Veracidade e às Precisoões Intermédias do Ponto de Equivalência e da Digestão.

Considerando a regra da derivação:

$$y=K.x \Leftrightarrow y'=k; \quad (5.44)$$

$$y=\frac{a}{b} \Leftrightarrow y'=\frac{a'b-b'a}{b^2} \quad (5.45)$$

Calculando as derivadas parciais da expressão 5.39, temos:

$$1. \quad \frac{\partial C_0'_{\text{Corrigido}}}{\partial A(O)} = \left(\frac{3 \times m_{K_2Cr_2O_7} \times Pur}{M(K_2Cr_2O_7) \times V_X} \right) \times \left[\left(\frac{V_{2(spl)}}{V_{1(spl)}} - \frac{V_{2(Br)}}{V_{1(Br)}} \right) + \left[\left(\frac{V_{3(Br)}}{V_{1(Br)}} - \frac{V_{3(spl)}}{V_{1(spl)}} \right) \times \frac{V_A}{V_B} \right] \right] \quad (5.46)$$

$$2. \quad \frac{\partial C_0'_{\text{Corrigido}}}{\partial m_{K_2Cr_2O_7}} = \left(\frac{3 \times A(O) \times Pur}{M(K_2Cr_2O_7) \times V_X} \right) \times \left[\left(\frac{V_{2(spl)}}{V_{1(spl)}} - \frac{V_{2(Br)}}{V_{1(Br)}} \right) + \left[\left(\frac{V_{3(Br)}}{V_{1(Br)}} - \frac{V_{3(spl)}}{V_{1(spl)}} \right) \times \frac{V_A}{V_B} \right] \right] \quad (5.47)$$

$$3. \quad \frac{\partial C_0'_{\text{Corrigido}}}{\partial Pur} = \left(\frac{3 \times A(O) \times m_{K_2Cr_2O_7}}{M(K_2Cr_2O_7) \times V_X} \right) \times \left[\left(\frac{V_{2(spl)}}{V_{1(spl)}} - \frac{V_{2(Br)}}{V_{1(Br)}} \right) + \left[\left(\frac{V_{3(Br)}}{V_{1(Br)}} - \frac{V_{3(spl)}}{V_{1(spl)}} \right) \times \frac{V_A}{V_B} \right] \right] \quad (5.48)$$

$$4. \quad \frac{\partial C_0'_{\text{Corrigido}}}{\partial V_{2(spl)}} = \left(\frac{3 \times A(O) \times m_{K_2Cr_2O_7} \times Pur}{M(K_2Cr_2O_7) \times V_X \times V_{1(spl)}} \right) \quad (5.49)$$

$$5. \quad \frac{\partial C_0' \text{ Corrigido}}{\partial V_{2(Br)}} = - \left(\frac{3 \times A(O) \times m_{K_2Cr_2O_7} \times Pur}{M(K_2Cr_2O_7) \times V_X \times V_{1(Br)}} \right) \quad (5.50)$$

$$6. \quad \frac{\partial C_0' \text{ Corrigido}}{\partial V_{3(Br)}} = \left(\frac{3 \times A(O) \times m_{K_2Cr_2O_7} \times Pur}{M(K_2Cr_2O_7) \times V_X} \right) \times \frac{V_A}{V_B \times V_{1(Br)}} \quad (5.51)$$

$$7. \quad \frac{\partial C_0' \text{ Corrigido}}{\partial V_{3(spl)}} = - \left(\frac{3 \times A(O) \times m_{K_2Cr_2O_7} \times Pur}{M(K_2Cr_2O_7) \times V_X} \right) \times \frac{V_A}{V_B \times V_{1(spl)}} \quad (5.52)$$

Considerando na equação $C_0' \text{ Corrigido}$, a expressão realçada β

$$C_0' \text{ Corrigido} = \left(\frac{3 \times A(O) \times m_{K_2Cr_2O_7} \times Pur}{M(K_2Cr_2O_7) \times V_X} \right) \times \left[\left(\frac{V_{2(spl)}}{V_{1(spl)}} - \frac{V_{2(Br)}}{V_{1(Br)}} \right) + \left[\left(\frac{V_{3(Br)}}{V_{1(Br)}} - \frac{V_{3(spl)}}{V_{1(spl)}} \right) \times \frac{V_A}{V_B} \right] \right] \quad (5.53)$$

β

temos então que:

$$\beta = \left(3 \times A(O) \times m_{K_2Cr_2O_7} \times Pur \right) \times \left[\left(\frac{V_{2(spl)}}{V_{1(spl)}} - \frac{V_{2(Br)}}{V_{1(Br)}} \right) + \left[\left(\frac{V_{3(Br)}}{V_{1(Br)}} - \frac{V_{3(spl)}}{V_{1(spl)}} \right) \times \frac{V_A}{V_B} \right] \right] \quad (5.54)$$

$$8. \quad \frac{\partial C_0' \text{ Corrigido}}{\partial M(K_2Cr_2O_7)} = \frac{0 - (\beta \times V_X)}{(M(K_2Cr_2O_7) \times V_X)^2} = \frac{-(\beta \times V_X)}{(M(K_2Cr_2O_7) \times V_X)^2} \quad (5.55)$$

$$9. \quad \frac{\partial C_0' \text{ Corrigido}}{\partial V_X} = \frac{0 - (\beta \times M(K_2Cr_2O_7))}{(M(K_2Cr_2O_7) \times V_X)^2} = \frac{-(\beta \times M(K_2Cr_2O_7))}{(M(K_2Cr_2O_7) \times V_X)^2} \quad (5.56)$$

Efectuando as seguintes considerações (expressões realçadas) na equação de $C_0' \text{ Corrigido}$ (5.39).

$$C_0' \text{ Corrigido} = \left(\frac{3 \times A(O) \times m_{K_2Cr_2O_7} \times Pur}{M(K_2Cr_2O_7) \times V_X} \right) \times \left[\frac{V_{2(spl)} - \left(\frac{V_A \times V_{3(spl)}}{V_B} \right)}{V_{1(spl)}} + \frac{V_{2(Br)} - \left(\frac{V_A \times V_{3(Br)}}{V_B} \right)}{V_{1(Br)}} \right] \quad (5.57)$$

α_2 α_1

Assim temos 2 expressões:

$$\alpha_1 = \left(\frac{3 \times A(O) \times m_{K_2Cr_2O_7} \times Pur}{M(K_2Cr_2O_7) \times V_X} \right) \times \left[V_{2(Br)} - \left(\frac{V_A \times V_{3(Br)}}{V_B} \right) \right] \quad (5.58)$$

$$\alpha_2 = \left(\frac{3 \times A(O) \times m_{K_2Cr_2O_7} \times Pur}{M(K_2Cr_2O_7) \times V_X} \right) \times \left[V_{2(spl)} - \left(\frac{V_A \times V_{3(spl)}}{V_B} \right) \right] \quad (5.59)$$

O que corresponde em termos de C_0' Corrigido

$$C_0' \text{ Corrigido} = \frac{\alpha_1}{V_{1(Br)}} \text{ em que a sua derivada é:} \quad (5.60)$$

$$10. \frac{\partial C_0' \text{ Corrigido}}{\partial V_{1(Br)}} = \frac{0 - \alpha_1 \times 1}{V_{1(Br)}^2} = \frac{-\alpha_1}{V_{1(Br)}^2} \quad (5.61)$$

$$C_0' \text{ Corrigido} = \frac{\alpha_2}{V_{1(spl)}} \text{ e a sua derivada é:} \quad (5.62)$$

$$11. \frac{\partial C_0' \text{ Corrigido}}{\partial V_{1(spl)}} = \frac{-\alpha_2}{V_{1(spl)}^2} \quad (5.63)$$

Através da equação 5.54 salienta-se a expressão α_3

$$C_0' \text{ Corrigido} = \left(\frac{3 \times A(O) \times m_{K_2Cr_2O_7} \times Pur}{M(K_2Cr_2O_7) \times V_X} \right) \times \left[\left(\frac{V_{2(spl)}}{V_{1(spl)}} - \frac{V_{2(Br)}}{V_{1(Br)}} \right) + \left(\frac{V_{3(Br)}}{V_{1(Br)}} - \frac{V_{3(spl)}}{V_{1(spl)}} \right) \times \frac{V_A}{V_B} \right] \quad (5.64)$$

α_3

Ou seja,

$$\alpha_3 = \left(\frac{3 \times A(O) \times m_{K_2Cr_2O_7} \times Pur}{M(K_2Cr_2O_7) \times V_X} \right) \times \left(\frac{V_{3(Br)}}{V_{1(Br)}} - \frac{V_{3(spl)}}{V_{1(spl)}} \right) \quad (5.65)$$

Para calcular a derivada em ordem em V_A considera-se que:

$$12. \frac{\partial C_0' \text{ Corrigido}}{\partial V_A} = \frac{\alpha_3}{V_B} \quad (5.66)$$

$$13. \frac{\partial C_0' \text{ Corrigido}}{\partial V_B} = \frac{0 - 1 \times (\alpha_3 \times V_A)}{V_B^2} = \frac{-(\alpha_3 \times V_A)}{V_B^2} \quad (5.67)$$

5.3.3.7 Incerteza padrão associada à Precisão Intermédia do Ponto de Equivalência e da Digestão, u_{PI}

A incerteza associada à precisão do Ponto de Equivalência e da Digestão foi estimada por diferença entre a precisão intermédia e pela $u_{C_0' \text{ CorrigidoInc}}$ [91]

$$u_{PI} = \sqrt{\left(\frac{9,64}{498,6}\right)^2 - \left(\frac{u_{C_0' \text{ CorrigidoInc}}}{C_0' \text{ Corrigido}}\right)^2} \quad (5.68)$$

Esta subtracção foi efectuada depois de ter sido provado que $s_{\text{precisão intermédia}}$ é estatisticamente superior ao $u_{C_0' \text{ CorrigidoInc}}$.

Através do recurso ao teste Fisher (teste F), verifica-se se F calculado (F_{cal}) é superior ao F tabelado (F_{tab}). F_{cal} calcula-se através da seguinte expressão:

$$F_{cal} = \frac{s_{\text{precisão intermédia}}^2}{u_{C_0' \text{ CorrigidoInc}}^2} \quad (5.69)$$

Este valor é comparado com F_{tab} para $n-1$ graus de liberdade e 20 graus de liberdade convencionais para o denominador, considerando um grau de confiança de 99%. Assim retira-se do teste F (unilateral) que $F_{tab}(44;20) = 2,6714$. [21].

Verifica-se assim que:

$$F_{cal} = \frac{9,64^2}{4,3^2} = 5,0259 \quad (5.70)$$

Ou seja, $F_{cal} > F_{tab}$, o que significa que $s_{\text{precisão intermédia}}$ é estatisticamente superior a $u_{C_0' \text{ CorrigidoInc}}$

$$u_{PI} = \sqrt{\left(\frac{9,64}{498,6}\right)^2 - \left(\frac{4,3}{477,6}\right)^2} = 0,0171 \quad (5.71)$$

5.3.4. Cálculo da Incerteza combinada

$$u_{C_0' \text{ Corrigido}} = \sqrt{u_{PI}^2 + u_{C_0' \text{ CorrigidoInc}}^2 + u_{\text{veracidade}}^2}, \text{ em que} \quad (5.72)$$

$$u'_{C_0' \text{ CorrigidoInc}} = \frac{u_{C_0' \text{ CorrigidoInc}}}{C_0' \text{ Corrigido}} \quad (5.73)$$

A forma de combinar as incertezas estimadas anteriormente baseia-se na definição dos factores multiplicativos unitários da veracidade, f_{ver} e de precisão intermédia, f_{PI} [31], que representam o impacto dos efeitos estudados na medição.

Assim, considera-se que:

$$C_0' \text{ Corrigido} = \left(\frac{3 \times A(O) \times m_{K_2Cr_2O_7} \times Pur}{M(K_2Cr_2O_7) \times V_X} \right) \times \left[\left(\frac{V_{2(spl)}}{V_{1(spl)}} - \frac{V_{2(Br)}}{V_{1(Br)}} \right) + \left(\frac{V_{3(Br)}}{V_{1(Br)}} - \frac{V_{3(spl)}}{V_{1(spl)}} \right) \times \frac{V_A}{V_B} \right] \times f_{\text{ver}} \times f_{\text{PI}} \quad (5.74)$$

Estes factores adicionais são também incluídos no diagrama de causa e efeito (Figura 5.7).

Todas as possíveis grandezas de influência, tais como Veracidade e Precisão Intermédia do Ponto de Equivalência e da Digestão têm portanto de ser consideradas. Para tal, deve-se introduzir esses factores de correcção na equação de C_0' .

Assim, para o P.C. de $500 \text{ mg O}_2.\text{L}^{-1}$ do dia 11-01-2006, temos:

$$u'_{C_0' \text{ Corrigido}} = \sqrt{0,0171^2 + 0,00900^2 + 0,0196^2} = 0,0275 \quad (5.75)$$

5.3.5. Cálculo da Incerteza Expandida

Calculando a incerteza expandida do P.C. de $\text{COD}=500 \text{ mg O}_2.\text{L}^{-1}$ do dia 11-01-2006, temos que:

$$U = C_0' \text{ Corrigido} \times u'_{C_0' \text{ Corrigido}} \times 2 = 478 \times 0,02750 \times 2 = 26 \quad (5.76)$$

A tabela 5.8 apresenta outros exemplos de cálculo da incerteza expandida.

Tabela 5.8 – Cálculo da Incerteza Expandida para as diferentes amostras e expressão do resultado final do COD.

Amostra /P.C	Data	C_0' Corrigido mg O ₂ .L ⁻¹	$u_{C_0'Corrigido}$	U (K=2) mg O ₂ .L ⁻¹	Resultado Final mg O ₂ .L ⁻¹
P.C. 500 mgO ₂ .L ⁻¹	11-01-2006	477,6	13	26	478±26
Ponto 1	11-01-2006	1036,3	37,5	75	1036±75
Ponto 9	11-01-2006	135,2	6	12	135±12
P.C. 500 mgO ₂ .L ⁻¹	12-08-2009	512,4	14	28	512±28
Ponto 1	12-08-2009	962	36,5	73	962±73
Ponto 9	12-08-2009	90,4	6	12	90±12

5.3.6. Cálculo do peso relativo das fontes de incerteza

De forma a determinar qual a peso relativo de cada contribuição de incerteza, calculou-se a razão entre o quadrado de cada incerteza padrão relativa e o quadrado da incerteza padrão combinada relativa.

Assim, considerando a determinação de COD do P.C. de 500 mgO₂.L⁻¹ do dia 11-01-2006, o peso relativo de u'_{PI} , é de:

$$\frac{u'_{PI}{}^2}{0,0275^2} = \frac{0,0171^2}{0,0275^2} = 0,3866 = 38,6\% \quad (5.77)$$

e para $u'_{C_0'CorrigidoInc} = 10,7\%$ e $u'_{veracidade} = 50,7\%$

A tabela 5.9 apresenta o cálculo do peso relativo das diversas fontes de incerteza noutros casos.

Tabela 5.9 – Valores determinados para as diferentes fontes de incertezas e cálculo da incerteza combinada $u'_{C_0'Corrigido}$ para as diferentes amostras em estudo.

Amostra /P.C	Data	u'_{PI}		$u'_{C_0'CorrigidoInc}$		$u'_{veracidade}$		$u'_{C_0'Corrigido}$
		Valor	% Peso relativo	Valor	% Peso relativo	Valor	% Peso relativo	
P.C. 500 mgO ₂ .L ⁻¹	11-1-2006	0,0171	38,6	0,00900	10,7	0,0196	50,7	0,0275
Ponto 1	11-1-2006	0,0171	22,3	0,02519	48,4	0,0196	29,3	0,0362
Ponto 9	11-1-2006	0,0171	13,8	0,03805	68,1	0,0196	18,1	0,0461
P.C. 500 mgO ₂ .L ⁻¹	12-8-2009	0,0171	39,0	0,00859	9,8	0,0196	51,2	0,0274
Ponto 1	12-8-2009	0,0171	20,4	0,02757	52,9	0,0196	26,8	0,0379
Ponto 9	12-8-2009	0,0171	7,24	0,05804	83,3	0,0196	9,51	0,0636

Da análise dos resultados obtidos nos pesos relativos das diferentes fontes de incerteza, verifica-se que consoante temos P.C ou amostra a componente maioritária de incerteza varia, ou seja, para o P.C de 500 mg O₂.L⁻¹ temos como componente maioritária a incerteza da veracidade, $u'_{veracidade}$, já para as amostra do Ponto 1 e 9 a % de peso relativo é maior para a incerteza da Concentração C_0' Corrigida Incompleta, $u'_{C_0'CorrigidoInc}$, com uma ponderação de > 48%.

Assim para o P.C. a incerteza maioritária associada à veracidade deve-se ao facto da massa pesada para preparar o P.C. ser muito baixa (0,04251 g), tendo desta forma um peso muito significativo no resultado final. Sugere-se assim que a massa para a preparação deste padrão seja aumentada, efectuando-se uma solução de maior volume. Relativamente às amostras, efectuou-se o cálculo do peso relativo relativamente a cada uma das fontes de incerteza associada ao $u'_{C_0'CorrigidoInc}$, ou seja, verificou-se dentro dos x % de $u'_{C_0'CorrigidoInc}$, qual era a maior fonte contributiva. Assim, para cada variável de fonte de incerteza, efectuou-se o cálculo do peso relativo, conforme expressão exemplificada para a variável de volume V_x .

$$\% \text{ Peso relativo de } V_x = \frac{\left(\frac{\partial C_0'}{\partial V_x} \right)^2}{u_{C_0'CorrigidoInc}^2} \times u_{V_x}^2 \quad (5.78)$$

Tabela 5.10 – Avaliação dos pesos relativos relativamente à variável C_0' CorrigidoInc

Amostra /P.C	Data	% peso relativo das variáveis de fontes de incerteza				
		$V_{3(Br)}$	$V_{2(spl)}=V_{2(Br)}$	$V_{3(spl)}$	$V_{1(spl)}$	Restantes
Ponto 1	11-1-2006	58,8	16,5	2,8	3,7	< 1
Ponto 9	11-1-2006	61,1	16,2	2,9	2,2	< 1
Ponto 1	12-8-2009	61,6	17,3	2,9	< 1	< 1
Ponto 9	12-8-2009	63,1	16,8	3,0	< 1	< 1

Nota: Restantes variáveis: $A(O)_{m_{K_2Cr_2O_7}}$, Pur , $M(K_2Cr_2O_7)$, V_x , $V_{1(Br)}$, V_A e V_B

Da análise da Tabela 5.10, verifica-se que o maior peso relativo, com cerca de 60%, em qualquer que seja o ponto de amostragem (Ponto 1 ou 9) é da variável $V_{3(Br)}$, ou seja, do volume de FAS gasto na titulação do Branco. Com cerca de 17% temos as variáveis $V_{2(spl)}$ e $V_{2(Br)}$, ou seja, o volume associado à adição de dicromato de potássio tanto à amostra como ao ensaio em branco. E com apenas cerca de 3 % de peso relativo temos o $V_{3(spl)}$. Também para o $V_{1(spl)}$, mas apenas para o dia 11-01-2006 temos 2 a 3% de peso relativo.

Conclui-se assim da análise da Tabela 5.9 e 5.10 que a maior fonte de incerteza associada às amostras é originada pela Concentração C_0' Corrigida Incompleta, $u'_{C_0'CorrigidoInc}$, (> 48%), e que dessa percentagem as maiores fontes contributivas são do $V_{3(Br)}$ com % maioritária de $\pm 60\%$ e $V_{2(spl)}$ e $V_{2(Br)}$ com $\pm 17\%$. Assim, o rigor com que se mede o volume $V_{3(Br)}$ durante a titulação do branco é muito importante.

5.4. Estudo da Exactidão do método em Ensaios Interlaboratoriais

A exactidão do método foi verificada através de EIL promovidos pela Relacre, realizados entre Outubro de 2006 e Novembro de 2009, em amostras de água residual, em que nos anos de 2006 e 2007 as amostras eram sintéticas e a partir de 2008 foram amostras reais. Verifica-se que das 5 participações em que o método de COD foi submetido a ensaios, os resultados foram todos satisfatórios ($Z\text{-score} \leq 2$; $|En| \leq 1$)

Seguidamente apresentam-se os resultados resultantes da participação do Laboratório do STE das Águas do Sado.

Avaliação do Factor de Desempenho (Z-score)

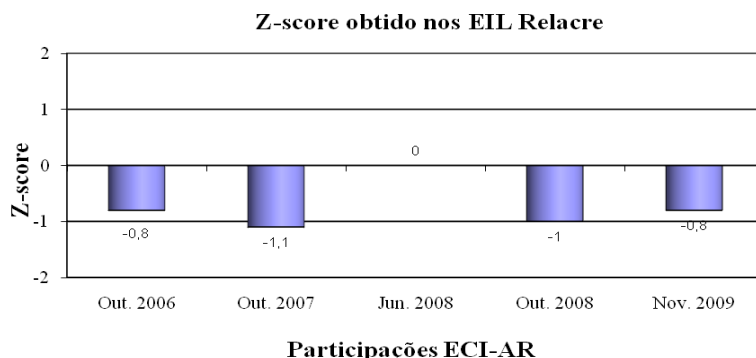


Figura 5.8 – Avaliação dos EIL através do factor de Desempenho (Z-score)

Tabela 5.11 – Determinação da % Erro relativo, Z-score, En para as diferentes participações em Ensaios Interlaboratoriais.

Participações EIL	n	X _{lab}	X _v	Er %	Z-score	U _{lab}	U _v	En
Out. 2006	4	161,2	171	6%	-0,8	14	20	-0,40
Out. 2007	3	275,0	286	4%	-1,1	18	20	-0,41
Jun. 2008	2	404,6	405	0%	0	56	60	0,00
Out. 2008	5	321,2	339	5%	-1	27	30	-0,44
Nov. 2009	3	480,0	493	3%	-0,8	33	40	-0,25

Da análise dos resultados expostos conclui-se que não só em termos de Z-score o desempenho foi satisfatório, mas também em % Er (<10%) e de En, $|En| \leq 1$. Assim, pelo valor do En verifica-se que U_{lab} não foi subestimada.

A tendência da obtenção de Z-scores menores que 0 (negativos) será analisada após a obtenção de mais resultados de testes de aptidão.

6. CONCLUSÕES

Dada a importância do parâmetro Carência Química de Oxigénio, COD, na monitorização do processo de tratamento da ETAR de Setúbal, neste trabalho procedeu-se à validação do método do dicromato de potássio por refluxo aberto, através da avaliação de diferentes parâmetros de validação, a avaliar as incertezas associadas aos resultados da determinação de COD, de forma a apresentar os resultados produzidos acompanhados da expressão da sua qualidade. O estudo posto em prática assenta nos dados analíticos dos anos de 2006 a 2009.

A avaliação prévia do “estado de arte” do método analítico de COD levou a verificar que o método em estudo tem vindo a ser aplicado sem alterações significativas desde 1949, que, no entanto, devido a diferentes factores, como sendo, a produção de resíduos perigosos, a morosidade do método e as suas limitações (não aplicável a concentração de cloretos superiores a 2000 mg.L^{-1} e oxidação incompleta de compostos voláteis) torna-se necessário encontrar um método alternativo, sobretudo ambientalmente mais favorável.

No Capítulo 4 apresentaram-se várias alternativas, tendentes a métodos mais expeditos de determinação de COD, persistindo ainda algumas limitações. Um novo método normalizado optimizado nas várias vertentes será bem-vindo.

Relativamente ao método em estudo, o Laboratório do STE, tendo necessidade de adquirir mais material novo para dar vazão ao volume de amostras, optou por implementar também o método de refluxo fechado do dicromato de potássio, que embora tenha algumas limitações para amostras de concentração mais baixa, contribui para a redução da produção de resíduos perigosos.

Relativamente às interferências dos cloretos na determinação de COD, efectuou-se uma análise qualitativa visual de cloretos numa amostra de Ponto 1. A avaliação qualitativa realizada permite concluir que o teor de cloretos é menor que 2000 mg.L^{-1} .

Relativamente à validação, avaliou-se o L.D. e o L.Q. para o método em estudo, verificando-se que o L.Q. determinado é $52 \text{ mg O}_2.\text{L}^{-1}$, enquanto para o método normalizado do Standard Methods [57], é referido o valor de $50 \text{ mg O}_2.\text{L}^{-1}$.

A repetibilidade e a precisão intermédia dos resultados expressas em % de RSD foram também avaliadas, verificando-se que são adequadas ao objectivo do ensaio ($\% \text{ RSD} \leq 10\%$).

Efectuou-se também o teste t para o cálculo dos limites de confiança da média dos resultados da análise dos Padrões de Controlo (P.C.) e verificou-se que os resultados obtidos para o P.C de $30 \text{ mg O}_2.\text{L}^{-1}$ e P.C de $500 \text{ mg O}_2.\text{L}^{-1}$ incluíam o valor esperado para cada P.C., concluindo-se assim que não existem erros sistemáticos significativos para um nível de confiança de 99%.

Também foram implementadas Cartas de Controlo de Qualidade, como forma de controlo da qualidade dos ensaios de rotina (Controlo de Qualidade Interno - CQI), demonstrando-se que estas são boas ferramentas de acompanhamento de evolução dos resultados obtidos,

permitindo, no caso, dos padrões de controlo avaliar as analistas quanto à sua aptidão na realização do método.

Relativamente à avaliação das incertezas iniciou-se o estudo pela identificação das componentes de incerteza associadas ao procedimento analítico em estudo, através da elaboração de um diagrama de causa e efeito (Figura 5.7). Posteriormente procedeu-se à quantificação das incertezas padrão que depois permitiram determinar a incerteza combinada. Através desta é possível calcular as % dos pesos relativos a cada uma das componentes de incerteza e constatar quais são as incertezas maioritárias. Dessa análise retira-se que, consoante a concentração do item analisado (i.e. amostra ou padrão), a componente maioritária de incerteza varia. Ou seja, para o Padrão de Controlo (P.C.) de 500 mg O₂.L⁻¹ tem-se como componente maioritária a incerteza da veracidade, $u'_{\text{veracidade}}$, ($\geq 50\%$). Já para as amostra do Ponto 1 e 9 a % de peso é maior para a incerteza da concentração, C_0' corrigida incompleta, $u'_{C_0' \text{CorrigidoInc}}$, com uma ponderação de $> 48\%$.

Assim para o P.C. analisado a incerteza maioritária associada à veracidade deve-se ao facto de a massa pesada para preparar o P.C. ser muito baixa (0,04251 g), tendo desta forma um peso muito significativo no resultado final. Sugere-se assim que a massa para a preparação deste padrão seja aumentada, efectuando-se uma solução de maior volume.

Relativamente às amostras conclui-se da análise das Tabelas 5.9 e 5.10 do Capítulo 5, que a maior fonte de incerteza associada às amostras é originada pela Concentração C_0' Corrigida Incompleta, $u'_{C_0' \text{CorrigidoInc}}$, ($> 48\%$), e que dessa percentagem as maiores fontes contributivas são do $V_{3(\text{Br})}$ com % maioritária de $\pm 60\%$ e $V_{2(\text{spl})}$ e $V_{2(\text{Br})}$ com $\pm 17\%$. Assim, o rigor com que se mede o volume $V_{3(\text{Br})}$ durante a titulação do branco é muito importante. Por fim, avaliou-se o desempenho do método através dos resultados de COD da participação em Ensaios Interlaboratoriais (conforme Tabela 5.11 do Capítulo 5) (Controlo de Qualidade Externo - CQE), verificando-se resultados todos satisfatórios com % Er $< 10\%$, Z-score < 2 e $|En| \leq 1$, constatando-se desta forma que a incerteza associada à determinação de COD pela abordagem passo a passo não foi subestimada e os erros observados são adequados aos objectivos das medições.

7. SUGESTÕES DE TRABALHO FUTURO

Como trabalho futuro sugere-se a avaliação e optimização da incerteza associada ao cálculo da eficiência de remoção de COD na ETAR de Setúbal, tendo como base os modelos de quantificação das incertezas desenvolvidas no presente trabalho.

Este trabalho futuro envolverá o desenvolvimento de algoritmos de cálculo da incerteza associada à razão (R) de valores de determinações de COD em afluentes e em efluentes com vista à optimização da qualidade desta determinação.

Este algoritmo de cálculo permitirá identificar correlações entre variáveis cuja adequada gestão poderá minimizar a incerteza associada a R . Este trabalho será concluído após a descrição de uma metodologia de gestão das fontes de incerteza que afectam o cálculo de R por intermédio da definição de um procedimento analítico e de cálculo que permita a produção de estimativas do rendimento da ETAR com elevada qualidade metrológica (i.e. baixa incerteza).

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Sawyer, C. N., McCarty, P. L. and Parkin, G.F. *Chemistry for Environmental Engineering and Science*- 5th Edition, 2003, Cap. 24-pp.- 625-630, McGraw-Hill International Editions.
2. Concise Encyclopedia of Science & Technology” 1989, McGraw Hill, pp.271.
3. Revista ÁGUA & RESÍDUOS, Maio/Agosto 2006, Série III.nº1.
4. Licença de Descarga de Águas Residuais Nº 415/CM/DSGA/06 - ETAR de Setúbal.
5. Decreto-Lei 152/97, de 19 de Junho, transposição da Directiva 91/271/CEE, de 21 de Maio de 1991, relativa ao tratamento de águas residuais urbanas. In Diário da República nº 139/97 - Série I-A de 19-6-1997, 2959-2966.
6. Decreto- Lei 236/98, de 1 de Agosto. In Diário da República nº 176/98 Série I-A de 1-8-1998, 3677-3722.
7. Decreto-Lei nº 140/2004 de 8 de Junho.
8. Directiva 76/464/EEC -“*Directive on Pollution caused by certain dangerous substances discharged into the aquatic environment of the community*, (76/464/EEC),” Official Journal of the European.
9. Portaria n.º 209/2004, de 3 de Março que publica a Lista Europeia de Resíduos (LER).
10. Revista Indústria e Ambiente Nº32- 4ºTrimestre “ *Monitorização da qualidade de efluentes industriais- aplicação testes de toxicidade.*”, 2003.
11. *Análise do consumo de água em Portugal - Perfil de Consumidores e Consumo*, AQUAPOR, Novembro 2009.
12. Manual de Tratamento de Águas Residuais, Tavares, Ferreira, V1.2, Agosto 2005.
13. Revista Tecnologia da água- Edição I, 2007- Artigos técnicos “ *Implementação de um sistema de indicadores de desempenho em sistemas de tratamento de águas residuais. Caso de estudo: Loulé*”.
14. Metcalf & Eddy. *Wastewater Engineering - Treatment Disposal*, Reuse. 4th Edition. MCGraw-Hill, Inc; ISBN:- 0-07-041878-0, 2003.
15. CÂMARA MUNICIPAL DE SETÚBAL. *Concepção/Construção do Sistema de Tratamento e Destino Final das Águas Residuais de Setúbal*. Manual de Operação e Concepção. (Memória Descritiva / Descritiva de Funcionamento / Manual de Operação). 1ª Parte. HidroContrato, 2000.
16. W. Wesley Eckenfelder, Jr., 2000. *Industrial Water Pollution Control*, 3rd Edition. MCGraw-Hill, Inc.
17. ETAR DE SETÚBAL (2007). Desdobrável informativo. Águas do Sado, 2007.
18. Mano, P.- *Tratamento Secundário - Etapas do Sistema de Tratamento de Águas Residuais*. Apontamentos da cadeira de técnicas de drenagem e tratamento de águas residuais. Universidade Nova de Lisboa. Monte da Caparica, 2005.
19. Inspeção Geral do Ambiente e do Ordenamento do Território. Relatório Síntese (1ªfase)- *Campanha de Inspeções a ETAR com Descarga em Zonas Balneares Costeiras 2004*, 2004.
20. Water Environmental Federation, *Operation of Municipal Wastewater Treatment Plants*, Vol. II, 1990.
21. Miller, J. N., Miller, J. C. 2005. *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*. 5th Edition, Pearson Education Limited.
22. NP 4329:1996 – *Qualidade da água - Determinação da carência química de oxigénio*.
23. Guia IPAC OGC001- *Guia Interpretativo da NP EN ISO/IEC 17025:2005*, de 2006-01-25.

24. Guia IPAC OGC002- *Guia para acreditação de laboratórios Químicos*, de 2005-09-14.
25. Guia IPAC OGC007 - *Guia para a Quantificação de Incerteza em Ensaios Químicos*, de 2007-01-31.
26. Guia EURACHEM/ RELACRE 1- *Exemplos de cálculos de incertezas*; 2002.
27. Guia 3- RELACRE - *Validação de Resultados em laboratórios químicos*, 1996; ISBN: 972-96727-2-5.
28. Guia 9- RELACRE - *Alguns Exemplos de cartas de controlo em laboratórios de análise química*, 1998; ISBN: 972-96727-8-4.
29. Guia 13- RELACRE - *Validação de métodos internos de ensaio em análise química*, 2000: ISBN: 972-8574-02-9.
30. JCGM 100:2008, *Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement*, Genève, Switzerland, 1995 (GUM 1995).
31. EURACHEM/ CITAC Guide CG 4 - *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*, 2nd Edition, 2000.
32. EURACHEM, *The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*, 1st Edition, LGC, Teddington, U.K., 1998.
33. EURACHEM/CITAC Guide – *Traceability in Chemical Measurement. A Guide to achieving comparable results in chemical measurement*, 2003.
34. EURACHEM - *Guide on selection, use and interpretation of proficiency testing (PT) schemes by laboratories*, Edition 1, 2000.
35. NP EN ISO/IEC 17025:2005 - *Requisitos gerais de Competência para laboratórios de ensaio e calibração*, Comité Europeu de Normalização.
36. Guia ISO/IEC 99, IPQ, 2008, VIM – *Vocabulário Internacional de Metrologia*, 3ª Edição. (ISBN 972-763-00-6);
37. NP EN ISO 9000:2005, Edição 2 - *Sistemas de gestão da qualidade. Fundamentos e vocabulário*.
38. 2009 Wieser, M. and Berglund, M., *Atomic weights of the elements 2007* (IUPAC Technical Report). Pure Appl. Chem., 2009, 81, 2131-2156.
39. NP EN ISO 3696:2000 - *Água para fins laboratoriais - Especificações e métodos de ensaio* (ISO 3696:1987).
40. ISO 5667-3:2003 - *Water quality-Sampling- Part 3: Guidance on the preservation and handling of water samples*.
41. ISO 5725:1994 - *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Part 1:6*
42. ISO 5725-3:1994/Cor 1:2001 - *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 3: Intermediate measures of the precision of a standard measurement method*.
43. ISO 5725-6:1994/ Cor 1:2001 - *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Part 6: Use in practice of accuracy results*. Switzerland 2001.
44. ISO 8466-1: 1990. *Water quality - Calibration and Evaluation of Analytical Methods and Estimation of Performance Characteristics. Part 1: Statistical Evaluation of the Linear Calibration Function*. International Organization for Standardization, Geneva, CH.
45. ISO 8466-2: 2001. *Water quality - Calibration and Evaluation of Analytical Methods and Estimation of Performance Characteristics - Part 2: Calibration Strategy for Non-Linear Second-Order Calibration Functions*. International Organization for Standardization, Geneva, CH.

46. ISO 3534-1:2004. *Statistics – Vocabulary and Symbols – Part1: Probability and general statistical terms*. International Organization for Standardization, Geneva.
47. ISO 8258:1991. *Shewart Control Charts*. International Organization for Standardization, Geneva.
48. NP EN ISO 9001:2008, Edição 3 - *Sistemas de gestão da qualidade. Requisitos*.
49. ISO/IEC Guide 43:1 1997 - *Proficiency testing by interlaboratory comparisons – Part. 1: Development and operation of proficiency testing schemes*. International Organization for Standardization, Geneva.
50. ASTM D 3835:1986. *Standard Guide for Good Laboratories Practices In Laboratories Engaged In Sampling and Analysis of Water*, American Society for Testing and Materials, USA.
51. ASTM E 542: 2001. *Standard Practice for Calibration of Laboratory Volumetric Apparatus*.
52. 2ª Conferência Nacional - Metrologia e Inovação, *Estudo comparativo de diferentes métodos na avaliação de incertezas de medição em metrologia química*, 3 a 4 de Outubro de 2007, Funchal, Madeira.
53. EA-4/16- “*EA guidelines on the expression of uncertainty in quantitative testing*”, 2003.
54. Silva, R. J. N. B.; Lino, M. J.; Santos J.R.; Camões, M. F. G. F. C. - *Estimation of precision and efficiency mass transfer steps for the determination of pesticides in vegetables aiming at the expression of results with reliable uncertainty*, 2000, Analyst, 125, 1459-1464.
55. Silva, R. J. N. B.; Santos, J.R.; Camões, M. F. G. F. C. - *Worst case uncertainty estimates for routine instrumental analysis*, 2002, Analyst, 127, 957-963.
56. Drolc, A.; Cotman, M.; Ros, M.- *Uncertainty of chemical oxygen demand determination in wastewater samples*, 2003, Accred Qual Assur, 8, 138-145.
57. Eaton, A., Clesceri, L. Greenberg, A. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, APHA-AWWA-WEF, 1998, 20th, Edition, Washington DC.
58. Analytical Chemistry, Ed.R Kollser, J.- M. Mermet, M.Otto. H.M. Widmen, Wiley-VCH, Weinhhem, 1998.
59. Skoog, D.A. and West. D. M., “*Fundamentos de Química Analítica*”, 8 th Edition, 2006
60. *Quantitative Chemical Analysis*”, Harris, 5ª edição ,1998, capítulos 3, 4 e 5.
61. Adeney, W.E., and Dawson, B.B., Sci Proc. R. Dublin Soc., 1926, 18,199-202.
62. Muers, M. M., J. Soc. Chem. Ind. London, 1936, 55, 71T.
63. Moore, W.A., Kroner, R.C. and Ruchhoft, C.C, *Dichromate Reflux Method for Determination of Oxygen Consumed*. Anal. Chem.,1949, 21, 953-957.
64. Moore, W.A., Kroner, R.C. and Ruchhoft,C.C., Anal. Chem., 1951, 23, 1297-1300.
65. Dobbs, R.A. and Williams, R.T., *Elimination of Choride Interference in the Chemical Oxygen Demand Test*. Anal. Chem., 1963, 35, 1064-1067.
66. Baumann, F.J. *Dichromate Reflux Chemical Oxygen Demand - A Proposed Method for Chloride Correction in Highly Saline Wastes*. Anal. Chem., 1974, 46, 1336-1338.
67. Ballinger, D., Lloyd, A. and Morrish A., *Determination of Chemical Oxygen Demand of Wastewaters without the Use of Mercury Salts*. Analyst, 1982, 107, 1047-1053.
68. Casseres, K.E, D.G. Best and B.D. May, Wat. Pollt. Control, 1984, 83, 416-419.

69. Korenaga, T. and Ikatsu, H. *Continuous-flow Injection Analysis of Aqueous Environmental Samples for Chemical Oxygen Demand*, Analyst 1981, 106, 653-662.
70. B. Vaidya, Watson, S. W., S.J. Coldiron and Porter, M.D. Anal. Chim. Acta, 1997, 357, 167-175
71. Thompson, K.C., Mendham, D. Best, D., Casseres, K, E, *Simple Method for Minimising the Effect of Chloride on the Chemical Oxygen Demand Test Without the Use of Mercury Salts*, Analyst, 1986, 111, 483-485.
72. Thompson Michael, *Towards a unified model of errors in analytical measurement*, Analyst, 2000, 125, 2020-2025.
73. Analytical Methods Committee - *Uncertainty of Measurement: Implications of Its Use in Analytical Science*, Analyst, Londres, 1995, 120, 2303-2308.
74. Zhao, H.; Jiang, D.; Zhang, S.; Catterall, K. And John, R. *Development of a Direct Photoelectrochemical Method for Determination of Chemical Oxygen Demand*, Anal. Chem., 2004, 76, 155-160.
75. Canals, A; Hernández, M.R. *Ultrasound-assisted method for determination of chemical oxygen demand*. Anal. Bioanal. Chem. 2002, 374, 1132-1140.
76. Dan, D.; Dou, F.; Xiu, D.; Qin, Y. *Chemical oxygen demand determination in environmental waters by mixed-acid digestion and single sweep polarography*, Anal Chim. Acta 2000, 420, 39-44.
77. Cuesta, A; Todolí, J.L.; Mora, J.; Canals, A. *Rapid determination of chemical oxygen demand by a semi-automated method based on microwave sample digestion, chromium (VI). Organic solvent extraction and flame atomic absorption spectrometry*. Anal. Chim Acta, 1998, 372, 399-409.
78. Mahvi, A.H.;Bazrafshan, E.; Jahed, Gh.R. *Evaluation of COD Determination by ISO, 6060 Method, Comparing with Standard Method (5220,B)*, Pakistan Journal of Biological Sciences, 2005, 892-894.
79. NBSIR 74-461, *The Calibration of Small Volumetric Laboratory Glassware*,
80. December 1974.
81. Gros, N.; Camões, M.F.; Silva, R. B., *Detailed uncertainty budget for major and minor ions in stock combined calibration standards—Influence of impurities in chemicals*, Anal. Chim Acta 2010, 659, 85-92.
82. YU, H. ; MA, C. et al, *Flow Injection Analysis of Chemical Oxygen Demand (COD) by Using a Boron-Doped Diamond (BDD) Electrode*, Environ. Sci. Technol. 2009, 43, 1935-1939.
83. Geerdink, R.; Brouwer, J. and Epema O. *A reliable mercury free chemical oxygen demand (COD)*, Anal. Methods, 2009, 1, 108-114.
84. Zhang, S. and Zhao, H. *A new approach prevailing over chloride interference in the photoelectrochemical determination of chemical oxygen demand*. Analyst, 2008, 133, 1684-1691.
85. Hejzlar, J. and Kopáček, J. *Determination of Low Chemical Oxygen Demand Values in water by Dicromate Semi-micro Method*, Analyst, 1990, 115, 1463-1467.
86. Dharmadhikari, D.; Vanerkar, A. and Barhate, N. *Chemical Oxygen Demand Using Closed Microwave Digestion System*, Environ. Sci. Technol. 2005, 39, 6198-6201.
87. Water Analysis, Proc. Soc.Analyt. Chem, June, 1970, 94-95.
88. Rogado, J. *A grandeza quantidade de matéria e sua unidade, O mol: Algumas considerações sobre dificuldades de ensino e aprendizagem*. Ciência & Educação, 2004, 10, 1, 63-73.

89. Merry, J. and Koldby, E. *Quality management in wastewater treatment plants*, Fresenius J Anal Chem, 1995, 352, 268-270.
90. Bièvre, P. Accreditation and Quality Assurance 2000, 5, 224-230.
91. Silva, R. B. *Modelação do desempenho de métodos analíticos complexos*, 2004 - Tese de Doutoramento.
92. IUPAC Nomenclature. *Symbols, Units and their usage in Spectrochemical Analysis– II data interpretation Analytical chemistry division*, 1978. Spectrochim Acta Part B 33: 241-245.(www.chem.qmul.ac.uk/iupac/AtWt/)
93. Anes, B.V. *Implementação da Norma ISO/IEC 17025:2005 no contexto de alguns métodos físico químicos*, 2009.
94. Sousa, A. R *Rastreabilidade em Análise Automática com Fluxo Segmentado - Determinação do Índice de Fenol*, 2006.
95. Calisto, S., Trancoso, M. A. *Carência Bioquímica de Oxigénio em Águas Residuais pelo método manométrico: Estimativa de Incerteza da medição*, INETI.

Endereços electrónicos consultados:

96. IPQ- www.ipq.pt/
97. CITAC - www.citac.ws
98. EURACHEM - www.eurachem.org
99. ISO - www.iso.ch
100. COMAR (Reference Material Data Base) - www.comar.bam.de
101. ILAC - www.ilac.org
102. EA - www.european-accreditation.org
103. BIPM - www.bipm.fr
104. OECD – www.oecd.org/
105. EPA- “Environmental protection Agency- www.epa.gov/
106. EPA Method 410.3 www.epa.gov/waterscience/methods/method/files/410_3.pdf
107. NIST- www.physics.nist.gov/cuu/Units
108. IPAC- www.ipac.pt/docs/documentos.asp.
109. Água do Algarve – www.aguasdoalgarve.pt/uploads/file/glossario_ambiental/glossario_ambiental.pdf
110. Análises qualitativas de Catiões e Aniões [www.doctortang.com/AP%20Chemistry%20\(Old\)/Lab%2013%20Qualitative%20Analysis%20of%20Cations%20and%20Anions.pdf](http://www.doctortang.com/AP%20Chemistry%20(Old)/Lab%2013%20Qualitative%20Analysis%20of%20Cations%20and%20Anions.pdf)
111. Normax- Vidraria volumétrica - Tolerância de material volumétrico - www.normax.pt.
112. IRMM- www.irmm.jrc.be

GLOSSÁRIO

A

Águas residuais – Águas contendo desperdícios dissolvidos e em suspensão que lhes conferem uma composição variável, dependendo das actividades que lhes deram origem. Podem tratar-se de águas residuais domésticas, se a sua origem são as instalações residenciais e serviços, e também as águas pluviais, e caracterizam-se fundamentalmente por uma elevada carga orgânica, nomeadamente *microorganismos* de origem fecal, que provocam a sua *contaminação*. As águas residuais industriais por sua vez resultam da laboração das indústrias, tendo por isso, composições muito variáveis. Ambas têm de ser convenientemente tratadas em estações de tratamento destinadas a esse fim (ETAR's) antes de serem descarregadas no meio hídrico. Se as águas residuais industriais forem compatíveis com as domésticas, podem ser tratadas na mesma estação de tratamento, mas muitas instalações industriais possuem ETAR própria.

Avaliação de tipo A da incerteza de medição – avaliação de uma componente da incerteza de medição através de análise estatística dos valores medidos obtidos em condições de medição especificadas [VIM 3, 2008].

Avaliação de tipo B da incerteza de medição – avaliação de uma componente da incerteza de medição por outro processo que não a avaliação de tipo A. Por exemplo, Avaliação baseada em informação, tal como certificado de calibração, valor de um material de referência certificado [VIM 3, 2008].

B

BOD- Biochemical Oxygen Demand – em português é traduzido como a Carência Bioquímica de Oxigénio, é uma medida da matéria orgânica biodegradável presente, determinada através da quantidade de oxigénio consumido pelos microorganismos aeróbios existentes, pela oxidação da matéria orgânica durante o ensaio, usualmente de 5 dias (BOD₅) [Metcalf and Eddy, 2003].

C

Caudal – Quantidade de substância que passa num determinado ponto por unidade de tempo. Há diversas formas de quantificá-lo, mas relativamente à água é mais comum utilizar o caudal volúmico, expresso por m³/dia ou L/s. A sua medição é feita por intermédio de contadores/caudalímetros.

Controlo da Qualidade – Parte da Gestão da Qualidade orientada para a satisfação dos requisitos da qualidade [NP EN ISO 9000].

D

Decantação – Separação das fases líquida e sólida, devido à deposição das partículas sólidas em suspensão na água. Esta deposição é resultado da forte diminuição da velocidade de escoamento, o que provoca a queda dos *flocos* mais pesados, por acção da força gravítica, por terem um peso específico superior ao da água. Os *flocos* mais leves podem ainda ser retidos em lamelas inclinadas, se o decantador for do tipo lamelar.

Os *flocos* são extraídos do decantador sob a forma de *lamas* com a ajuda de uma ponte raspadora, sendo espessadas mecanicamente e posteriormente conduzidas ao seu tratamento. Uma fracção destas *lamas* pode ser recirculada para as câmaras de *floculação* por forma a favorecer o contacto entre as *partículas coloidais* e os *flocos* já formados.

A água decantada sai do decantador por descarga de superfície e segue para a fase seguinte – *filtração*. Ver *desidratação das lamas*, *filtração*, *flocos*, *lamas*.

Desidratação das lamas – As *lamas* produzidas nos processos de *tratamento da água* para consumo provém da *coagulação/floculação*, sendo extraídas dos decantadores, e ainda da água de lavagem dos *filtros*, após a sua equalização e *decantação*. As *lamas* sofrem condicionamento com suspensão de leite de cal e polielectrólito, sendo assim concentradas antes de se proceder à sua desidratação, que fica assim mais facilitada. O método para realizar a sua desidratação é função do grau de humidade necessário para a sua deposição no ambiente, e logicamente dos custos envolvidos, sobretudo de transporte.

Desvio padrão absoluto – Estimativa da precisão baseada nas diferenças entre membros individuais de um conjunto de dados e a média desse mesmo conjunto [Skoog, 2006]

Desvio padrão relativo ou Coeficiente de Variação – Desvio padrão dividido pelo valor da média de um conjunto de dados; quando expresso em percentagem, desvio padrão relativo é denominado *coeficiente de variação* [Skoog, 2006].

E

Efluentes – Qualquer *água residual* de origem doméstica, agrícola ou industrial transportada ou não por uma rede de esgotos e lançada no meio natural ou numa Estação de Tratamento de Águas Residuais (ETAR).

Ensaio em branco – Processo de realização de todas as etapas de uma análise na ausência da amostra; é utilizada para detectar e compensar erros sistemáticos de uma análise [Skoog, 2006].

Erro de Medição – diferença entre o valor medido de uma grandeza e um valor de referência [VIM 3, 2008].

Erro relativo – Erro de uma medida dividido pelo valor verdadeiro; é frequentemente representado em percentagem [Skoog, 2006].

Erro sistemático – Componente do erro de medição que em medições repetidas permanece constante ou varia de forma previsível [VIM 3, 2008].

Erros aleatórios – Componente do erro de medição que em medições repetidas varia de forma imprevisível. [VIM 3, 2008].

Estação Elevatória de Água Residual (EEAR) – Equipada com grupos elevatórios (*bombas*) que elevam a água residual até um ponto a partir do qual possa ser conduzida graviticamente.

Exactidão – Aproximação entre um valor medido e um valor verdadeiro de uma mensuranda. [VIM 3, 2008].

F

Factor de expansão – Número superior a um pelo qual a incerteza padrão combinada é multiplicada para se obter a incerteza expandida. [VIM 3, 2008].

Flotação – É um processo de separação gravitacional em que ocorre a união a bolhas de ar de partículas com densidade inferior à da água, o que origina um aglomerado bolha - sólidos que flutua até à superfície do líquido, de onde pode ser removido.

Neste processo, o ar é bombeado a partir do fundo de uma coluna geralmente circular, através de um difusor, formando-se pequenas bolhas de ar que sobem até à superfície. O excesso de espuma é drenado por uma saída, juntamente com uma pequena quantidade de água. O efluente limpo, que contém apenas uma pequena concentração de partículas, retira-se pelo fundo da coluna através de uma válvula. A remoção lenta da espuma à superfície diminui a concentração de partículas no fundo

Este processo pode, também, ser muito efectivo na remoção de partículas pequenas e de submersão lenta, que são dificilmente removidas por sedimentação ou filtração

("screening") e na remoção de surfactantes que podem diminuir a taxa de transferência de oxigénio [Metcalf and Eddy, 2003].

Fidelidade – Ver *Precisão*.

G

Garantia da Qualidade – Parte da Gestão da Qualidade orientada no sentido de gerar confiança quanto à satisfação dos requisitos da qualidade [NP EN ISO 9000].

Grandeza – Propriedade de um fenómeno, corpo, ou substância que se pode exprimir quantitativamente sob a forma de um número e de uma referência [VIM 3, 2008].

H

Habitante equivalente ou hab.eq. – Exprime a carga orgânica biodegradável com uma Biochemical Oxygen Demand ao fim de 5 dias (BOD) de 60 g O₂/dia. Esta medida permite fazer equivalências em termos de carga orgânica [D.L. nº 152/97].

Homogeneidade das variâncias – Teste de verificação do ajuste dos erros à distribuição normal.

I

Indicador ácido-base – Indicadores que respondem a variações no potencial do sistema. [Skoog, 2006].

Interferentes – Espécies que afectam o sinal no qual uma análise esta baseada [Skoog, 2006].

Intervalo de confiança – Define os limites ao redor da média experimental entre os quais o valor verdadeiro – para uma certa probabilidade – deve ser localizado [Skoog, 2006].

Incerteza da medição – parâmetro não-negativo que caracteriza a dispersão dos valores de grandeza que são atribuídos à mensuranda a partir das informações usadas [VIM 3, 2008].

Incerteza expandida – Produto da incerteza-padrão combinada por um factor superior a um. O factor depende do tipo de distribuição de probabilidade da grandeza de saída no modelo de medição e da probabilidade de expansão escolhida e designa-se de factor de expansão [VIM 3, 2008].

J

Justeza de medição – aproximação entre a média de um número infinito de valores medidos repetidos e um valor de referência. A “Exactidão de medição” não pode confundir-se com a “justeza de medição” nem inversamente [VIM 3, 2008]. Ver *Veracidade*.

L

Lamas – No caso das *Estações de Tratamento de Água Residual*, é a designação dada aos *flocos* depositados durante a fase de *decantação*, que são extraídos dos órgãos onde esta etapa toma lugar, sob a forma de uma mistura com elevado grau de humidade (geralmente superior a 98%). Os sólidos que constituem estas lamas provêm *da água bruta*, integrando os reagentes utilizados (nomeadamente polielectrólito e cal), e os hidróxidos formados na *oagulação/floculação*, tendo um teor de matéria orgânica muito pequeno.

Limite de detecção (Limiar de detecção) L.D. – Valor medido, obtido segundo um determinado procedimento de medição, para o qual a probabilidade de se declarar falsa a ausência de um constituinte num material é β , para uma probabilidade α de se declarar falsa a sua presença [VIM 3, 2008].

Limite de quantificação, L.Q. – Corresponde à menor quantidade medida, a partir da qual é possível quantificar o analito, com determinada precisão e exactidão (normalmente 10%), correspondendo assim ao início da gama de trabalho [EURACHEM Guide, 1998].

M

Material de Referência - Material, suficientemente homogéneo e estável em determinadas propriedades, que foi preparado para uma utilização prevista numa medição ou para o exame de propriedades nominais. O exame de uma propriedade nominal compreende a atribuição de um valor e da incerteza associada. Esta incerteza não é uma incerteza de medição [VIM 3, 2008].

Medição – processo experimental para obter um ou mais valores razoavelmente atribuíveis a uma grandeza [VIM 3, 2008].

Material de Referência Certificado - Material de referência acompanhado de documentação emitida por uma entidade qualificada fornecendo valores de uma ou mais propriedades especificadas e as incertezas e rastreabilidade associadas, usando procedimentos válidos [VIM 3, 2008].

Média – Número obtido pela soma dos valores de um conjunto dividido pelo número de valores do conjunto. Sinónimo de média aritmética. É usada para expressar o valor mais representativo de um conjunto de medidas [Skoog, 2006].

Mensuranda – Grandeza que se pretende medir [VIM 3, 2008].

Método Normalizado – método de ensaio que segue o indicado numa norma de ensaio ou documento normativo equivalente. São métodos devidamente validados, e sujeitos a actualizações periódicas [Guia RELACRE 13, 2000].

Métodos racionais – Métodos destinadas a produzir resultados que são independentes do método utilizado [EURACHEM/ CITAC, 2000].

Métodos empíricos – Métodos em que os resultados são relatados sem correcção de qualquer tendência intrínseca ao método [EURACHEM/ CITAC, 2000].

Métodos ad-hoc – Baseados em métodos de referência, ou em métodos internos bem estabelecidos, que não justificam estudos de validação [EURACHEM/ CITAC, 2000].

Metrologia – ciência da medição e suas aplicações [VIM 3, 2008].

O

Oxigénio (O₂) – Elemento gasoso, incolor, insípido e inodoro. É o elemento mais abundante na crosta terrestre (49.2% por peso), e o que está presente na atmosfera (28% por volume) é extremamente importante para todos os organismos aeróbios. A respiração dos seres vivos conduz a um consumo importante de oxigénio, com a libertação concomitante de CO₂. Contudo, o consumo excessivo de combustíveis fósseis traduz-se num aumento regular do teor de CO₂ na atmosfera, o qual a fotossíntese não consegue regular completamente.

P

Poluição — Introdução directa ou indirecta, por acção humana, de substâncias ou de calor na água e no solo, susceptíveis de prejudicar a saúde humana ou a qualidade do ambiente e de causar a deterioração dos bens materiais, ou a deterioração ou entraves na fruição do ambiente e na legítima utilização da água e do solo [D.L. nº 236/98]

Precisão (Fidelidade da medição) – É a aproximação entre indicações ou valores medidos obtidos por medições repetidas no mesmo objecto ou objectos semelhantes em condições especificadas. É usualmente expressa na forma numérica por características tais como, o

desvio-padrão, a variância, ou o coeficiente de variação, nas condições especificadas que podem ser, por exemplo, condições de repetibilidade, condições de fidelidade intermédia ou condições de reprodutibilidade. A fidelidade de medição é usada para definir a repetibilidade de medição, a fidelidade intermédia de medição e a reprodutibilidade de medição [VIM 3, 2008].

Ponto de equivalência – Quimicamente é alcançado quando a quantidade adicionada de reagente padrão (titulante nas titulações) é exactamente equivalente à quantidade de analito na amostra. [Skoog, 2006].

Ponto Final (da titulação) – É um ponto na titulação quando ocorre uma alteração física associada à condição de equivalência química, ponto de equivalência [Skoog, 2006].

Pré - tratamento por pré - concentração de sólidos – Os tratamentos físicos são classificados por como “preliminares” e/ou “primários” e consistem, essencialmente, na remoção de sólidos. O tratamento “preliminar” é o primeiro passo de qualquer sistema de tratamento e tem como principais objectivos:

- protecção dos órgãos de tratamento a jusante;
- remoção dos sólidos de maiores dimensões;
- remoção de gorduras;
- preparação para descarga oceânica;
- atenuação de grandes flutuações diárias de caudal.

Q

Qualidade – Grau de satisfação de requisitos dado por um conjunto de características intrínsecas. O termo de “qualidade” pode ser usado com adjectivos como fraca, boa ou excelente [NP EN ISO 9000].

R

Radiações Ultravioleta (U.V.) – Ondas electromagnéticas de comprimento de onda intermédio entre o violeta (visível) e os Raios-X (invisíveis), matam certos organismos, embora não sejam letais para o Homem. A radiação U.V. é utilizada para a desinfecção de água por inactivação de contaminantes através da sua reacção com a luz causando a morte de microorganismos por destruição da parede celular, não originando resíduos nem subprodutos tóxicos, evitando o uso de produtos químicos. No entanto, tal como o *ozono*, a radiação U.V. não deixa nenhum residual que previna alguma contaminação posterior, tendo de se recorrer a um desinfectante final, como o cloro. Este tipo de desinfecção da água

(desinfecção física) é geralmente utilizada para o tratamento de pequenos caudais, como por exemplo, para a obtenção de uma água ultrapura ideal para a produção da última geração de componentes electrónicos. Isto consegue-se usando uma série de barreiras, complementando a *osmose inversa* com U.V. e ozono em várias fases alternadas: o ozono destrói microorganismos e elimina minerais, e a radiação U.V. que remove o excesso de ozono. [GLOSSÁRIO AMBIENTAL, Águas do Algarve].

Rastreabilidade - É a propriedade de um resultado da medição através da qual o resultado pode ser relacionado a uma referência por intermédio de uma cadeia ininterrupta e documentada de calibrações, cada uma contribuindo para a incerteza de medição [VIM 3, 2008].

Repetibilidade – Fidelidade de medição para um conjunto de condições de repetibilidade. Condição de medição num conjunto de condições, que inclui o mesmo procedimento de medição, os mesmos operadores, o mesmo sistema de medição, as mesmas condições operativas e a mesma localização, e medições repetidas no mesmo objecto ou objectos similares, num curto intervalo de tempo [VIM 3, 2008].

Reprodutibilidade – fidelidade de medição para um conjunto de condições de reprodutibilidade [VIM 3, 2008].

Resultado de medição – conjunto de valores que são atribuídos à mensuranda juntamente com qualquer outra informação relevante [VIM 3, 2008].

S

Selectividade - Propriedade de um sistema de medição usado segundo um procedimento de medição especificado, para fornecer resultados de medição para uma ou mais mensurandas independentes umas das outras ou de qualquer outra grandeza no fenómeno, corpo ou substância em exame [VIM 3, 2008].

Sistema de Gestão – Sistema para o estabelecimento da política e dos objectivos e para a concretização desses objectivos [NP EN ISO 9000].

Sistema de Gestão da Qualidade – Sistema de gestão para dirigir e controlar uma organização no que respeita à qualidade [NP EN ISO 9000].

Solução padrão ou Padrão de Controlo (P.C.) – Uma solução na qual a concentração de um soluto é conhecida com grande confiabilidade [Skoog, 2006].

T

Taxa de Recursos Hídricos – visa compensar o benefício que resulta da utilização privativa do domínio público hídrico, o custo ambiental inerente às actividades susceptíveis de causar um impacto significativo nos recursos hídricos, bem como os custos administrativos inerentes ao planeamento, gestão, fiscalização e garantia da quantidade e qualidade das águas [INAG, I.P.]

Teste F – Método estatístico que permite a comparação das variâncias de dois conjuntos de medidas [Skoog, 2006].

Teste t – Teste estatístico utilizado para decidir quando um dado experimental é igual a um valor teórico ou conhecido ou quando dois ou mais dados experimentais são idênticos, com um certo nível de confiança; é empregado com s e quando σ e μ não estão disponíveis [Skoog, 2006].

Titulação – Procedimento pelo qual uma solução padrão reage, com estequiometria conhecida, com um analito, até ao ponto de equivalência, medido experimentalmente como o ponto final. O volume ou massa padrão necessário para atingir o ponto final é usado para calcular a quantidade de analito presente [Skoog, 2006].

Tratamento primário – Este tratamento consiste na remoção física dos sólidos suspensos (sedimentáveis e flutuantes), por sedimentação e filtração, sendo estes métodos os mais apropriados para o tratamento físico dos resíduos de aquacultura e, consequentemente, os mais usados. Os objectivos desta fase de tratamento são:

- remoção de sólidos em suspensão;
- remoção de gorduras e outros sobrenadantes;
- redução da carga orgânica admitida nos tratamentos posteriores, nomeadamente no tratamento biológico.

V

Validação – Confirmação, através da disponibilização de evidência objectiva, de que foram satisfeitos os requisitos para uma utilização ou aplicação pretendidas [NP EN ISO 9000].

Valor Limite de Emissão ou VLE — A massa, expressa em unidades específicas para cada parâmetro, a concentração ou o nível de uma emissão de determinada substância que não deve ser excedido durante um ou mais períodos determinados de tempo por uma instalação na descarga no meio aquático e no solo. Os VLE podem igualmente ser fixados para

determinados grupos, famílias ou categorias de substâncias, designadamente os referidos no anexo XIX do D.L. nº 236/98. A quantidade máxima pode ser expressa, ainda, em unidade de massa do poluente por unidade do elemento característico da actividade poluente (por exemplo, por unidade de massa de matéria-prima ou por unidade de produto) [D.L. nº 236/98].

Variância– Estimativa de precisão que consiste no desvio padrão elevado ao quadrado [Skoog, 2006].

Veracidade – Actualmente definida no VIM como justeza da medição, representa a aproximação entre a média de um número finito de valores medidos repetidos e um valor de referência [VIM 3, 2008].

Z

Z-score — Medida estatística de avaliação de desempenho do laboratório na análise de amostras de referência [RELACRE 13, 2000].



ANEXOS

- A1** – Dados base de COD dos resultados internos do Laboratório STE das Amostras e Padrões de Controlo
- A2** – Dados de pesagens da Balança e Bureta
- A3** – Certificado de Calibração da Balança APX 200
- A4** – Dados Resumo dos Caudais e dos parâmetros analíticos de TSS, COD e BOD₅ de 2006 a 2009

A1- Dados base de COD dos resultados internos do Laboratório STE das Amostras e Padrões de Controlo.

Tabela A1.1 Dados COD do Ponto 1 de 2006 a 2009 relativos ao estudo da Repetibilidade

Data	Nº Ensaios	E1	E2	Média	R= E2-E1
11-Jan-06	1	1041,5	1041,5	1042	0,00
7-Fev-06	2	1043,5	1089,9	1067	46,4
7-Mar-06	3	883,0	928,3	906	45,3
5-Abr-06	4	922,2	922,2	922	0,00
9-Mai-06	5	1104,0	1200,0	1152	96,0
3-Jul-06	6	1267,7	1243,1	1255	24,6
1-Ago-06	7	982,3	982,3	982	0,00
5-Set-06	8	950,7	1043,5	997	92,8
2-Out-06	9	950,5	998,0	974	47,5
7-Nov-06	10	723,6	771,9	748	48,2
5-Dez-06	11	1181,9	1133,7	1158	48,2
9-Jan-07	12	926,7	1021,8	974	95,0
22-Fev-07	13	943,3	895,5	919	47,8
16-Abr-07	14	1188,1	1140,6	1164	47,5
8-Mai-07	15	1056,5	1010,5	1033	45,9
18-Jun-07	16	775,8	824,2	800	48,5
23-Jul-07	17	851,2	851,2	851	0,00
6-Ago-07	18	921,7	945,6	934	23,9
11-Set-07	19	1047,5	1047,5	1047	0,00
8-Out-07	20	1265,7	1217,9	1242	47,8
5-Nov-07	21	1336,0	1336,0	1336	0,00
18-Dez-07	22	1011,8	1105,9	1059	94,1
7-Fev-08	23	1296,0	1272,0	1284	24,0
6-Mai-08	24	973,9	950,7	962	23,2
3-Jun-08	25	1001,9	1025,2	1014	23,3
15-Jul-08	26	1093,1	1069,3	1081	23,8
18-Nov-08	27	1082,4	1129,4	1106	47,1
18-Fev-09	28	889,8	842,9	866	46,8
20-Mai-09	29	1053,7	1053,7	1054	0,00
17-Jun-09	30	1428,3	1475,1	1452	46,8
Valores médios				1046	37,8

Tabela A1.2- Dados COD Ponto 9 de 2006 a 2009 relativos ao estudo da Repetibilidade

Data	Nº Ensaios	E1	E2	Média	R=E2 -E1
11-Jan-06	1	135,8	135,8	136	0,0
7-Fev-06	2	106,7	115,9	111	9,3
7-Mar-06	3	58,9	58,9	59	0,0
5-Abr-06	4	52,0	52,0	52	0,0
9-Mai-06	5	96,0	86,4	91	9,6
5-Jun-06	6	71,1	62,2	67	8,9
3-Jul-06	7	86,2	91,1	89	4,9
1-Ago-06	8	89,3	89,3	89	0,0
5-Set-06	9	78,8	78,8	79	0,0
2-Out-06	10	114,1	95,0	105	19,0
7-Nov-06	11	48,2	43,4	46	4,8
5-Dez-06	12	62,7	43,4	53	19,3
9-Jan-07	13	128,3	137,8	133	9,5
22-Fev-07	14	54,9	74,0	64	19,1
5-Mar-07	15	72,0	81,6	77	9,6
16-Abr-07	16	76,0	85,5	81	9,5
8-Mai-07	17	64,3	73,5	69	9,2
18-Jun-07	18	87,3	77,6	82	9,7
23-Jul-07	19	127,7	113,5	121	14,2
6-Ago-07	20	102,9	102,9	103	0,0
11-Set-07	21	62,2	62,2	62	0,0
8-Out-07	22	52,5	62,1	57	9,6
5-Nov-07	23	106,4	106,4	106	0,0
18-Dez-07	24	108,2	127,1	118	18,8
8-Jan-08	25	89,0	79,6	84	9,4
7-Fev-08	26	129,6	120,0	125	9,6
19-Mar-08	27	81,6	76,8	79	4,8
14-Abr-08	28	105,6	105,6	106	0,0
14-Out-08	29	73,8	78,5	76	4,6
6-Jan-09	30	295,0	290,3	293	4,7
2-Abr-09	31	110,2	120,0	115	9,8
12-Ago-09	32	90,9	86,2	89	4,7
23-Dez-09	33	91,9	101,1	96	9,2
Valores Médios				94,3	7,3

Tabela A1.3- Dados COD Padrão de 500 mg O₂.L⁻¹ de 2006 a 2008 relativos ao estudo da Repetibilidade

Data	Nº Ensaios	E 1	E 2	Média	R=E2 -E1
11-Jan-06	1	480,0	470,9	475	9,1
7-Fev-06	2	514,8	505,5	510	9,3
7-Mar-06	3	466,4	484,5	475	18,1
5-Abr-06	4	496,6	496,6	497	0,0
9-Mai-06	5	499,2	480,0	490	19,2
5-Jun-06	6	506,7	488,9	498	17,8
3-Jul-06	7	494,8	504,6	500	9,8
1-Ago-06	8	509,0	504,6	507	4,5
2-Out-06	9	503,8	494,3	499	9,5
5-Mar-07	10	504,0	504,0	504	0,0
16-Abr-07	11	513,3	494,3	504	19,0
8-Mai-07	12	496,1	496,1	496	0,0
23-Jul-07	13	510,7	506,0	508	4,7
8-Out-07	14	491,9	482,4	487	9,6
7-Fev-08	15	504,0	508,8	506	4,8
19-Mar-08	16	504,0	494,4	499	9,6
14-Abr-08	17	504,0	499,2	502	4,8
6-Mai-08	18	491,6	487,0	489	4,6
Valores Médios				497	8,6

Tabela A1.4 - Dados COD do Padrão de Controlo de 500 mg O₂.L⁻¹ de 2006 a 2009 relativos ao estudo da Precisão Intermédia

Data	Nº Ensaios	Resultado COD mg O₂.L⁻¹
11-Jan-06	1	475
7-Fev-06	2	510
7-Mar-06	3	475
5-Abr-06	4	497
9-Mai-06	5	490
5-Jun-06	6	498
3-Jul-06	7	500
1-Ago-06	8	507
5-Set-06	9	506
2-Out-06	10	499
7-Nov-06	11	492
5-Dez-06	12	487
9-Jan-07	13	499
22-Fev-07	14	504
5-Mar-07	15	504
16-Abr-07	16	504
8-Mai-07	17	496
18-Jun-07	18	504
23-Jul-07	19	508
6-Ago-07	20	505
11-Set-07	21	495
8-Out-07	22	487
5-Nov-07	23	494
18-Dez-07	24	494
8-Jan-08	25	501
7-Fev-08	26	506
19-Mar-08	27	499
14-Abr-08	28	502
6-Mai-08	29	489
3-Jun-08	30	499
20-Ago-08	31	520
23-Set-08	32	501
14-Out-08	33	498
18-Nov-08	34	489
4-Dez-08	35	485
18-Fev-09	36	496
3-Mar-09	37	492
2-Abr-09	38	507
20-Mai-09	39	501
17-Jun-09	40	501
12-Ago-09	41	515
9-Set-09	42	523
21-Out-09	43	494
4-Nov-09	44	501
23-Dez-09	45	487
Média		498,6
Desvio Padrão		9,64

Tabela A1.5- Valores de V_B , C_2 e $V_{I(Br)}$ seleccionados para o estudo

Data	V_B	C_2	$V_{I(Br)}$
11-Jan-06	21.2	0,1132	10,00
7-Fev-06	20.7	0,1159	10,05
7-Mar-06	21.2	0,1132	10,05
5-Abr-06	20.3	0,1182	9,65
9-Mai-06	20.0	0,1200	9,60
5-Jun-06	21.6	0,1111	10,10
3-Jul-06	19.5	0,1231	9,63
1-Ago-06	21.5	0,1116	10,50
5-Set-06	20.7	0,1159	9,95
2-Out-06	20.2	0,1188	9,80
7-Nov-06	19.9	0,1206	9,60
5-Dez-06	19.9	0,1206	9,65
9-Jan-07	20.2	0,1188	9,85
22-Fev-07	20.1	0,1194	9,78
5-Mar-07	20.0	0,1200	9,65
16-Abr-07	20.2	0,1188	9,70
8-Mai-07	20.9	0,1148	10,00
18-Jun-07	19.8	0,1212	9,60
23-Jul-07	20.3	0,1182	9,90
6-Ago-07	20.1	0,1197	9,68
11-Set-07	20.9	0,1151	9,98
8-Out-07	20.1	0,1194	8,35
5-Nov-07	20.3	0,1182	9,83
18-Dez-07	20.4	0,1176	9,95
8-Jan-08	20.5	0,1171	9,95
7-Fev-08	20.0	0,1200	9,95
19-Mar-08	20.0	0,1200	9,85
14-Abr-08	20.0	0,1200	9,90
6-Mai-08	20.7	0,1159	10,20
3-Jun-08	20.6	0,1165	10,05
15-Jul-08	20.2	0,1188	9,95
20-Ago-08	20.5	0,1171	10,05
23-Set-08	20.2	0,1188	9,98
14-Out-08	20.8	0,1154	10,20
18-Nov-08	20.4	0,1176	10,00
4-Dez-08	20.8	0,1154	10,15
6-Jan-09	20.5	0,1171	10,50
18-Fev-09	20.5	0,1171	10,00
3-Mar-09	20.5	0,1171	10,05
2-Abr-09	19.6	0,1224	9,63
20-Mai-09	20.5	0,1171	10,05
17-Jun-09	20.5	0,1171	10,05
12-Ago-09	20.6	0,1165	10,18
9-Set-09	20.0	0,1200	10,15
21-Out-09	20.4	0,1176	10,05
4-Nov-09	20.3	0,1182	10,00
23-Dez-09	20.9	0,1148	10,20

Tabela A1.6 - Resumo de dados analíticos de COD, do Controlo de Processo, seleccionados para o estudo

Data	Ponto 1					Ponto 9				
	V _{1(spl)}	V _{3(spl)}	V _{1(spl)}	V _{3(spl)}	C ₀ ' Corrigido	V _{1(spl)}	V _{3(spl)}	V _{1(spl)}	V _{3(spl)}	C ₀ ' Corrigido
	E ₁	E ₁	E ₂	E ₂		E ₁	E ₁	E ₂	E ₂	
11-Jan-06	2	7,7	2	7,7	1042	10	8,5	10	8,5	136
7-Fev-06	2	7,8	2	7,7	1067	10	8,9	10	8,8	111
7-Mar-06	2	8,1	2	8,0	906	10	9,4	10	9,4	59
5-Abr-06	2	7,7	2	7,7	922	10	9,1	10	9,1	52
9-Mai-06	2	7,3	2	7,1	1152	10	8,6	10	8,7	91
5-Jun-06	2	7,6	2	7,9	1044	10	9,3	10	9,4	67
3-Jul-06	2	7,1	2	7,1	1255	10	8,75	10	8,7	89
1-Ago-06	2	8,3	2	8,3	982	10	9,5	10	9,5	89
5-Set-06	2	7,9	2	7,7	997	10	9,1	10	9,1	79
2-Out-06	2	7,8	2	7,7	974	10	8,6	10	8,8	105
7-Nov-06	2	8,1	2	8,0	748	10	9,1	10	9,15	46
5-Dez-06	2	7,2	2	7,3	1158	10	9	10	9,2	53
9-Jan-07	2	7,9	2	7,7	974	10	8,5	10	8,4	133
22-Fev-07	2	7,8	2	7,9	919	10	9,2	10	9,0	64
5-Mar-07	2	7,5			1032	10	8,9	10	8,8	77
16-Abr-07	2	7,2	2	7,3	1164	10	8,9	10	8,8	81
8-Mai-07	2	7,7	2	7,8	1033	10	9,3	10	9,2	69
18-Jun-07	2	8,0	2	7,9	800	10	8,7	10	8,8	82
23-Jul-07	2	8,1	2	8,1	851	10	8,55	10	8,7	121
6-Ago-07	2	7,8	2	7,7	934	10	8,6	10	8,6	103
11-Set-07	2	7,7	2	7,7	1047	10	9,3	10	9,3	62
8-Out-07	2	5,7	2	5,8	1242	10	7,8	10	7,7	57
5-Nov-07	2	7	2	7,0	1336	10	8,7	10	8,7	106
18-Dez-07	2	7,8	2	7,6	1059	10	8,8	10	8,6	118
8-Jan-08	2	7,8			1007	10	9	10	9,1	84
7-Fev-08	2	7,25	2	7,3	1284	10	8,6	10	8,7	125
19-Mar-08	2	7,7			1032	10	9	10	9,05	79
14-Abr-08	2	7,65			1080	10	8,8	10	8,8	106
6-Mai-08	2	8,1	2	8,15	962	10	9,4			74
3-Jun-08	2	7,9	2	7,85	1014	10	9,4			61
15-Jul-08	2	7,65	2	7,7	1081	10	9			90
20-Ago-08	2	6,7			1569	10	8,85			112
23-Set-08	2	7,6			1129	10	8,6			131
14-Out-08	2	7,8			1108	10	9,4	10	9,35	76
18-Nov-08	2	7,7	2	7,6	1106	10	8,5			141
4-Dez-08	2	7,3			1315	10	9,1			97
6-Jan-09	2	8,1			1124	10	7,35	10	7,4	293
18-Fev-09	2	8,1	2	8,2	866	10	8,5			140
3-Mar-09	2	8,3			820	10	8,1			183
2-Abr-09	2	7,6			992	10	8,5	10	8,4	115
20-Mai-09	2	7,8	2	7,8	1054	10	9,1			89
17-Jun-09	2	7,0	2	6,9	1452	10	9,2			80
12-Ago-09	2	8,1			967	10	9,2	10	9,25	89
9-Set-09	2	7,9			1080					
21-Out-09	2	7,9			1012	10	9,05			94
23-Dez-09	2	8,3			873	10	9,2	10	9,1	96

(anos 2006-2009)

Tabela A1.7- Dados de COD Controle de Processo para o Padrão de Controle de 500 mg O₂.L⁻¹

Data	E 1		E2		C ₀ 'Corrigido
	V _{1(spl)} E ₁	V _{3(spl)} E ₁	V _{1(spl)} E ₂	V _{3(spl)} E ₂	
11-Jan-06	10	4,7	10	4,8	475
7-Fev-06	10	4,5	10	4,6	510
7-Mar-06	10	4,9	10	4,7	475
5-Abr-06	10	4,4	10	4,4	497
9-Mai-06	10	4,4	10	4,6	490
5-Jun-06	10	4,4	10	4,6	498
3-Jul-06	10	4,6	10	4,5	500
1-Ago-06	10	4,8	10	4,85	507
5-Set-06	10	4,5			506
2-Out-06	10	4,5	10	4,6	499
7-Nov-06	10	4,5			492
5-Dez-06	10	4,6			487
9-Jan-07	10	4,6			499
22-Fev-07	10	4,5			504
5-Mar-07	10	4,4	10	4,4	504
16-Abr-07	10	4,3	10	4,5	504
8-Mai-07	10	4,6	10	4,6	496
18-Jun-07	10	4,4			504
23-Jul-07	10	4,5	10	4,55	
6-Ago-07	10	4,4			505
11-Set-07	10	4,6			495
8-Out-07	10	3,2	10	3,3	487
5-Nov-07	10	4,6			494
18-Dez-07	10	4,7			494
8-Jan-08	10	4,6			501
7-Fev-08	10	4,7	10	4,65	506
19-Mar-08	10	4,6	10	4,7	499
14-Abr-08	10	4,65	10	4,7	502
6-Mai-08	10	4,9	10	4,95	489
3-Jun-08	10	4,7			499
15-Jul-08	10	4,3			537
20-Ago-08	10	4,5			520
23-Set-08	10	4,7			501
14-Out-08	10	4,8			498
18-Nov-08	10	4,8			489
4-Dez-08	10	4,9			485
6-Jan-09	10	4,7			543
18-Fev-09	10	4,7			496
3-Mar-09	10	4,8			492
2-Abr-09	10	4,45			507
20-Mai-09	10	4,7			501
17-Jun-09	10	4,7			501
12-Ago-09	10	4,65			515
9-Set-09	10	4,7			523
21-Out-09	10	4,8			494
4-Nov-09	10	4,7			501
23-Dez-09	10	4,9			487

Tabela A1.8 - Dados de COD de Controlo de Processo para o Padrão de Controlo de 30 mg O₂.L⁻¹

Data	V_{1(spl)}	V_{3(spl)}	C₀'_{Corrigido}
14-Jan-09	10	9,60	24
21-Jan-09	10	9,60	24
27-Jan-09	10	9,60	24
4-Fev-09	10	9,40	38
11-Fev-09	10	9,70	28
27-Fev-09	10	9,70	24
12-Mar-09	10	9,75	28
26-Fev-09	10	9,60	24
4-Mar-09	10	9,70	28
18-Mar-09	10	9,60	19
25-Mar-09	10	9,60	19
2-Abr-09	10	9,20	30
8-Abr-09	10	9,30	32
15-Abr-09	10	9,60	19
8-Abr-09	10	9,60	19
13-Mai-09	10	9,75	29
24-Jun-09	10	9,70	33
8-Jul-09	10	9,65	31
30-Jun-09	10	9,65	31
19-Ago-09	10	9,80	35
23-Set-09	10	9,70	28
28-Out-09	10	9,75	28
21-Out-09	10	9,60	31

A2- Dados de pesagens da Balança e Bureta

Tabela A2. 1 - Dados Precisão intermédia da Bureta de vidro de 25 mL.

Nº pesagens - n	Valores registados
1	24, 8395
2	24,8586
3	24,8128
4	24,8439
5	24,8490
6	24,8696
7	24,8847
8	24,8999
9	24,8950
10	24,9088
Média	24,8662
Desvio Padrão	0,0308
RSD	0,12%

Tabela A2.2 - Dados da massa do copo de vidro utilizado para pesagem do Padrão de Controlo para Cálculo da incerteza de u'_m

Nº de pesagem - n	Peso do copo, g
1	33,2913
2	33,2910
3	33,2911
4	33,2911
5	33,2910
6	33,2910
7	33,2911
8	33,2910
9	33,2911
10	33,2911
Média	33,2911
Desvio Padrão - s	0.0001

Tabela A2.3- Dados de Repetibilidade da balança APX 200 com um padrão de 200 g (OIML - classe F1).

Data	X₁	X₂	X₃	X₄	X₅
27-Ago-07	199,9548	199,9548	199,9547	199,9546	199,9547
27-Ago-07	199,9998	199,9998	199,9999	199,9999	199,9999
10-Out-07	200,0018	200,0016	200,0017	200,0017	200,0016
11-Out-07	199,9998	200,0001	199,9998	200,0000	200,0000
19-Dez-07	199,9998	200,0000	200,0002	200,0000	200,0000
11-Jun-08	200,0001	200,0001	200,0001	200,0001	200,0001
17-Dez-08	199,9964	199,9965	199,9965	199,9965	199,9965
17-Dez-08	199,9989	199,9988	199,9991	199,9991	199,9988
17-Dez-08	199,9989	199,9988	199,9991	199,9991	199,9988
17-Dez-08	199,9989	199,9988	199,9991	199,9991	199,9988
17-Dez-08	199,9989	199,9989	199,9987	199,9987	199,9989
19-Mai-09	199,9997	199,9997	199,9998	199,9998	199,9998
24-Jun-09	199,9992	199,9995	199,9993	199,9998	199,9996
24-Jun-09	199,9998	199,9996	199,9993	199,9996	199,9993
24-Jun-09	199,9999	199,9999	200,0000	199,9999	200,0000
8-Set-09	199,9978	199,9979	199,998	199,9979	199,9980
8-Set-09	199,9997	199,9996	199,9996	199,9995	199,9997
7-Dez-09	200,0003	200,0003	200,0002	200,0002	200,0002
7-Dez-09	200,0001	200,00000	200,0000	200,0000	200,0003
Média					199,9971
Desvio Padrão					0,010096

A3- Certificado de Calibração da Balança APX 200

E.I.A. - Electrónica Industrial de Aloverca, Lda.
 Certificação (INAC/EASA) PARTE 145 - PT. 145.011
 Acreditação (IPAC) NP EN ISO/IEC 17025:2005

Certificado de Calibração

Instrumento: Designação: Balança
 Fabricante: Denver
 Modelo: APX-200
 Nº de Série: A24101470
 Ref. Interna: —
 Gama: 0 a 200 g
 Divisão: 0.0001 g

Proprietário/Cliente: ÁGUAS DO SADO
Endereço: Av. Luisa Todi, 287 - 287A, 2900-464 Setúbal
Local de calibração: Instalações do cliente

Data da recepção: 17 de Dezembro de 2008
Nº de processo: 59806

Tipo de trabalho realizado:
 Calibração de acordo com o Procedimento Técnico PT 900-01: "Calibração de Instrumentos de Pesagem de Funcionamento não automático" e com o documento CIML R-76: "Non automatic weighing instruments".

Condições ambientais da realização da calibração:
 Temperatura em °C: 20 ± 1
 Humidade relativa em %hr: 50 ± 5

Medições efectuadas e rastreabilidade:
 Conjunto de massas de classe E2 (EIA MAS 906) com rastreabilidade ao Deutscher Kalibrierdienst (DKD) do Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) calibradas até 11/04/2009

Data da calibração: 17 de Dezembro de 2008
Data de emissão: 26 de Dezembro de 2008

Certificado nº: 3743/08

Executado por: 
 (João Rodrigues)

O Gestor Técnico: 
 (João Coelho)

Este certificado não pode ser publicado parcialmente sem autorização escrita do Gestor Técnico do Laboratório da EIA. A sua validade cessa com qualquer emenda ou rasura nele apresentada. Os valores apresentados referem-se apenas ao item sob calibração, dele não podem tirar-se outras relações que não sejam as relativas apenas aos dados apresentados.

E.I.A. - Electrónica Industrial de Aloverca, Lda.
 Laboratório de Calibrações e Ensaios
 Avenida Infante D. Pedro, 56
 2615-149 Aloverca - Portugal UE

E-mail: - joa.rodrigues@mail.tecpac.pt
 Fax: (351) 21 958 25 42
 Tel: (351) 21 958 53 78

Mod. EIA CDP-03 20080225 1/2

E.I.A. - Electrónica Industrial de Aloverca, Lda.

Certificação (INAC/EASA) PARTE 145 - PT. 145.011

Acreditação (IPAC) NP EN ISO/IEC 17025:2005

Certificado de Calibração

(Continuação do Certificado Nº 3743/08)

Resultados

Ensaio prévio		
Valor do Padrão [g]	Leitura no equipamento [g]	Erro de indicação [g]
49.99996	49.9991	-0.0009
149.99994	149.9985	-0.0014

Foram executados dois ensaios prévios às cargas indicadas, encontrando-se os erros indicados na tabela acima. Em seguida foi efectuada a regulação do Instrumento de Pesagem, segundo as instruções do fabricante.

Ensaio de Exactidão					
Valor do Padrão [g]	Leitura no equipamento [g]	Erro de indicação [g]	Gravidade de liberdade efectivos V_{eff}	Factor de Expansão k	Incerteza [g]
0.00000	0.0000	0.0000	1000	2.00	± 0.0001
49.99996	49.9996	-0.0004	184	2.01	± 0.0002
79.99998	79.9997	-0.0003	15	2.18	± 0.0002
120.00000	119.9995	-0.0005	102	2.02	± 0.0002
149.99994	149.9992	-0.0007	99	2.03	± 0.0002
200.00010	199.9991	-0.0010	66	2.04	± 0.0004

Ensaio de Excentricidade		
Massa Padrão [g]	Leitura no equipamento [g]	
69.99998	Centro	69.9998
	Superior Esquerda	69.9995
	Superior Direita	69.9993
	Inferior Direita	69.9991
	Inferior Esquerda	69.9993

O valor de excentricidade máxima, calculado como a maior diferença de erros de indicação entre os cantos e o centro por aplicação excêntrica de uma carga de 69.99998 g foi de 0.0005 g.

"A incerteza expandida apresentada está expressa pela incerteza-padrão multiplicada pelo factor de expansão apresentado na tabela acima, o qual para uma distribuição t com os graus de liberdade efectivos indicados corresponde a uma probabilidade de aproximadamente 95%. A incerteza de medição padrão foi calculada de acordo com o documento EA-4/02. A estabilidade do equipamento a longo prazo não foi considerada".

Este certificado não pode ser publicado parcialmente sem autorização escrita do Gestor Técnico do Laboratório da EIA. A sua validade cessa com qualquer emenda ou rasura nele apresentada. Os valores apresentados referem-se apenas ao item sob calibração, dele não podem tirar-se outras relações que não sejam as relativas apenas aos dados apresentados.

E.I.A. - Electrónica Industrial de Aloverca, Lda.Laboratório de Calibrações e Ensaios
Avenida Infante D. Pedro, 56
2615-149 Aloverca - Portugal UE**E-mail:** - joa.rodrigues@mail.tecpac.ptFax: (351) 21 958 25 42
Tel: (351) 21 958 53 78

Mod. EIA CDP-03 20080225

2/2

A 4- Dados Resumo dos Caudais e dos parâmetros analíticos de TSS, COD e BOD₅ de 2006 a 2009.

Tabela A4.1- Dados AdS de 2006 a 2007

2006					2007				
Ponto Entrada	Caudais m3/dia	TSS mg/L	COD mgO₂/L	BOD₅ mgO₂/L	Ponto Entrada	Caudais m3/dia	TSS mg/L	COD mgO₂/L	BOD₅ mgO₂/L
JANEIRO	7332	275	1062	495	JANEIRO	9560	326	1021	452
FEVEREIRO	5606	296	1126	507	FEVEREIRO	9980	311	1010	443
MARÇO	6576	288	919	392	MARÇO	10563	337	1059	390
ABRIL	7299	305	903	407	ABRIL	10132	343	1246	557
MAIO	9476	357	1075	484	MAIO	11482	289	1002	464
JUNHO	9866	243	930	480	JUNHO	10498	254	1047	429
JULHO	8914	352	1159	480	JULHO	8397	270	999	422
AGOSTO	8864	258	1273	491	AGOSTO	9671	334	1064	508
SETEMBRO	9755	296	1037	422	SETEMBRO	9715	304	1138	596
OUTUBRO	11125	259	895	388	OUTUBRO	9917	319	1067	629
NOVEMBRO	9508	210	1049	515	NOVEMBRO	9418	323	1152	494
DEZEMBRO	10577	249	969	496	DEZEMBRO	10042	309	1180	591
Média	8742	282	1033	463	Média	9948	310	1082	498
Saída	Caudais m3/dia	TSS mg/L	COD mgO₂/L	BOD₅ mgO₂/L	Saída	Caudais m3/dia	TSS mg/L	COD mgO₂/L	BOD₅ mgO₂/L
JANEIRO	5812	11	120	24	JANEIRO	7919	16	84	11
FEVEREIRO	4882	11	105	9	FEVEREIRO	9105	23	82	≤ 10
MARÇO	5662	5	64	8	MARÇO	8509	15	74	< 10
ABRIL	6043	5	72	8	ABRIL	8591	10	78	< 10
MAIO	7699	6	77	13	MAIO	9107	13	72	18
JUNHO	8002	6	81	9	JUNHO	8675	7	70	<10
JULHO	7183	6	88	13	JULHO	6600	12	123	11
AGOSTO	7314	4	70	8	AGOSTO	7712	10	100	13
SETEMBRO	7807	11	78	9	SETEMBRO	8037	<10	61	<10
OUTUBRO	8707	13	70	10	OUTUBRO	7890	< 10	56	<10
NOVEMBRO	7190	7	53	10	NOVEMBRO	7844	13	98	18
DEZEMBRO	8793	9	57	10	DEZEMBRO	7902	18	149	42
Média	7091	8	78	11	Média	8158	14	87	19

Tabela A4.2- Dados AdS de 2008 a 2009

2008					2009				
Ponto	Caudais	TSS	COD	BOD ₅	Ponto	Caudais	TSS	COD	BOD ₅
Entrada	m ³ /dia	mg/L	mgO ₂ /L	mgO ₂ /L	Entrada	m ³ /dia	mg/L	mgO ₂ /L	mgO ₂ /L
JANEIRO	9922	282	995	575	JANEIRO	10955	291	942	584
FEVEREIRO	10179	401	997	424	FEVEREIRO	11076	267	874	546
MARÇO	9750	293	951	490	MARÇO	9686	325	867	516
ABRIL	10919	296	1101	601	ABRIL	6738	301	995	601
MAIO	10618	303	982	644	MAIO	8237	300	1050	511
JUNHO	9218	267	1262	640	JUNHO	8802	357	1156	493
JULHO	8787	298	1174	590	JULHO	9582	308	1259	453
AGOSTO	7366	283	1498	807	AGOSTO	9751	330	1244	544
SETEMBRO	9476	279	1213	597	SETEMBRO	9836	304	1159	508
OUTUBRO	10110	334	1074	473	OUTUBRO	11639	374	1071	535
NOVEMBRO	10642	297	1169	537	NOVEMBRO	11389	272	1146	629
DEZEMBRO	11732	322	1237	568	DEZEMBRO	12840	256	949	536
Média	9893	305	1138	579	Média	10044	307	1059	538
Saída	Caudais	TSS	COD	BOD ₅	Saída	Caudais	TSS	COD	BOD ₅
	m ³ /dia	mg/L	mgO ₂ /L	mgO ₂ /L		m ³ /dia	mg/L	mgO ₂ /L	mgO ₂ /L
JANEIRO	7847	12	92	12	JANEIRO	10412	26	147	36
FEVEREIRO	8030	15	110	17	FEVEREIRO	10681	33	115	41
MARÇO	7732	14	77	20	MARÇO	9200	42	133	27
ABRIL	8714	11	106	12	ABRIL	6236	37	100	16
MAIO	8196	10	66	≤ 10	MAIO	7878	15	97	≤ 10
JUNHO	7096	≤ 10	83	< 10	JUNHO	8444	14	110	≤ 10
JULHO	7056	≤ 10	87	< 10	JULHO	8303	10	104	< 10
AGOSTO	5897	10	93	27	AGOSTO	7575	14	99	18
SETEMBRO	7432	< 10	109	11	SETEMBRO	7081	≤ 10	96	< 10
OUTUBRO	7989	19	79	≤ 10	OUTUBRO	8938	18	129	25
NOVEMBRO	8355	11	130	16	NOVEMBRO	8672	11	106	12
DEZEMBRO	9183	27	145	27	DEZEMBRO	9786	≤ 10	102	12
Média	7794	14	98	18	Média	8601	20	112	19